# Über Polymorphie der kristallinischen Flüssigkeiten

und

# Über kristallinische Harze.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

**Richard Wilke**
aus Halle a. S.

---

**Halle a. S.**
Buchdruckerei des Waisenhauses.
1909.

Referent: Herr Professor Dr. Vorländer.

---

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Volhard auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt und im August 1908 abgeschlossen.

Auch an dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, Herrn Prof. Dr. Vorländer für die stets bereite Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

Meiner lieben Mutter.
Dem Andenken meines Vaters.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0093

# Inhaltsverzeichnis.


| | Seite |
|---|---|
| Theoretischer Teil | 7—21 |
| Experimenteller Teil | 22—55 |
| I. Azoverbindungen | 22—39 |
| A. Benzolazophenol | 24—25 |
| B. p-Anisolazophenol | 25—27 |
| C. p-Phenetolazophenol | 28—30 |
| D. p-Acetophenonazophenol | 30—34 |
| E. p-Benzophenonazophenol | 34—36 |
| F. p-Zimtsäureäthylesterazophenol | 36—39 |
| II. Azoxyverbindungen | 39—41 |
| A. p-Azoxybenzalacetophenon | 39—40 |
| B. p-Azoxyacetophenon | 40 |
| C. p-Azoxybenzophenon | 41 |
| III. Arylidenamine | 41—55 |
| A. Derivate des p-Amidoacetophenons | 41—45 |
| B. Derivate der p-Amidozimtsäureester | 45—55 |

# Theoretischer Teil.

Nach der Molekularhypothese bewegen sich in einem Kristalle die räumlich regelmäßig angeordneten Moleküle um Gleichgewichtslagen.[1]) Den für jeden kristallinischen Körper charakteristischen Aufbau nennt man bekanntlich seine Struktur, welche für jede Temperatur eine von ihr abhängige Stabilität besitzt. Innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen existiert nur eine Art des stabilen Gleichgewichts; außerhalb des Intervalls kann zwar die Struktur des ersteren Zustandes noch bestehen, besitzt aber nicht mehr die hohe Stabilität desselben. Da diesem Intervall aber eine andere Stabilität als die beibehaltene entspricht, so findet bisweilen eine Umlagerung in eine andere Struktur statt. Es bildet sich also eine zweite Modifikation des Körpers mit anderen physikalischen Eigenschaften, ein physikalisches Isomere.

Die Fähigkeit ein und derselben Substanz in mehreren Kristallformen aufzutreten, bezeichnet man als Polymorphie oder physikalische Isomerie. Bei den elementaren Körpern nennt man diese Erscheinung nach dem Vorschlage von Berzelius Allotropie. Im Gegensatz zu der chemischen Isomerie, Polymerie, Metamerie und Tautomerie weisen die polymorphen Modifikationen hauptsächlich Unterschiede in der Kristallform und in den damit verbundenen physikalischen Eigenschaften auf.

Schon Frankenheim[2]) hat Untersuchungen über das Wesen und die Ursachen des Polymorphismus angestellt. In einwandfreier Weise ist es ihm gelungen, neue Modifikationen durch Änderung der Temperatur aufzufinden.

Die theoretischen Erklärungen der Tatsachen hat O. Lehmann[3]) an der Hand zahlreicher Beobachtungen geliefert. Die physikalisch polymeren Körper, welche beim Erwärmen unter Wärmebindung zer-

1) Vergl. Groth, Chem. Kristallographie 1904.

2) Frankenheim, Pogg. Ann. **92**, 354 (1854); daselbst **93**, 14 (1854).

3) Lehmann, Molekularphysik 1888.

fallen und beim Abkühlen unter Wärmeentwicklung aus den dissoziierten Teilen entstehen, hat er als enantiotrope Modifikationen benannt. Sie sind reversibel, d. h. eine Temperaturänderung hat eine Umwandlung in obigem Sinne zur Folge. Die physikalischen Metameren sind monotrop, d. h. sie besitzen stabile und labile Modifikationen, die, zum Unterschiede von den enantiotropen Substanzen, irreversibel, d. h. nicht beliebig ineinander überführbar sind. Die labilen Formen, welche einen niedrigeren Schmelzpunkt als die stabilen aufweisen, gehen leicht in diese über, veranlaßt durch die Kristallisationskraft und durch Erwärmung.

Zahlreiche Beispiele der Polymorphie sind in der anorganischen Chemie bekannt. Der Schwefel kristallisiert in einer rhombischen und einer monoklinen Modifikation, erstere schmilzt bei 114,5°, letztere bei 120°. Die Umwandlungstemperatur liegt bei 95,6°. Der Kohlenstoff kommt regulär als Diamant und tetragonal als Graphit vor. Eine Überführung ineinander ist nicht möglich. Beim Quecksilberjodid unterscheiden sich die polymorphen Modifikationen nicht allein durch die Kristallform, sondern auch durch die Farbe. Die tetragonale Modifikation sieht rot und die rhombische gelb aus. Das Titandioxyd kommt tetragonal als Rutil und als Anatas und rhombisch als Brookit und Edisonit in der Natur vor. Lehmann[1]) fand die reversibele Tetramorphie des Ammoniumnitrats auf. Von den vier Modifikationen sind zwei rhombisch, je eine rhomboedrisch und regulär. Die Umwandlungstemperaturen liegen bei 36°, 87° und 120°. Schmelzpunkt 168°.

Von den vielen Beispielen der organischen Chemie seien nur Perchloräthan und Benzophenon erwähnt. Ersteres besitzt drei enantiotrope feste Modifikationen, eine rhombische, trikline und reguläre, letzteres eine monokline labile (Sm.P. 26—26,5°) und eine stabile rhombische (Sm.P. 48—48,5°).

Bei seinen Untersuchungen am Cholesterylbenzoat entdeckte Reinitzer[2]) eine trübe doppelbrechende Flüssigkeit, die bei weiterer Wärmezufuhr in die isotrope Schmelze überging. Lehmann[3]), welcher am Jodsilber zuvor eine sehr zähflüssige, bisweilen oktaedrische Modifikation beobachtet hatte, erkannte die kristallinische Natur der trüben Flüssigkeit. Nun sind in letzter Zeit in der organischen Chemie kristallinisch flüssige Substanzen bekannt geworden, die den kristallinisch

1) Lehmann, Zeitschr. f. Krist. 1, 106 (1877) und Molekularphysik 1, 155.
2) Reinitzer, Monatsh. f. Chem. 9, 421.
3) Zeitsch. f. Kristallogr. I, 120.

festen Formen an die Seite zu stellen sind. Sie zeigen die größte Ähnlichkeit in bezug auf monotropes und enantiotropes Verhalten beim Schmelzen und Erstarren und hinsichtlich der Beziehung der Monotropie zur Unterkühlung. Die Analogie der polymorphen flüssigen Modifikationen mit den festen erstreckt sich auch auf die Isomerieverhältnisse, denn die flüssigen Phasen sind ebenfalls als physikalische Isomere zu betrachten. Die kristallinische Natur der polymorphen Flüssigkeit äußert sich in der Doppelbrechung, welche das dunkle Gesichtsfeld gekreuzter Nicols stark aufhellt. Ähnlich den festen Kristallteilchen wird die Doppelbrechung durch die Anisotropie des Moleküls bedingt.

Zwischen zwei aufeinanderfolgenden kristallinisch flüssigen Modifikationen liegen die Umwandlungspunkte, die sogenannten Schmelz- und Klärungspunkte, bei welchen die verschwindende und die erscheinende Phase koexistent sind. Oberhalb der Umwandlungstemperatur ist nur die letztere, unterhalb nur die erstere stabil. Die Umwandlungspunkte sind infolge optischer Verschiedenheit der beiden Modifikationen an einer Schmelzgrenze oder einem leuchtenden Saume, der über das Gesichtsfeld läuft, mehr oder weniger scharf erkennbar. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch den Grad der Doppelbrechung.

Zwischen der anisotropen und der amorphen Flüssigkeit ist häufig eine pseudoisotrope Phase zu beobachten. Diese erscheint zwischen gekreuzten Nikols je nach der Dicke der geschmolzenen Schicht teilweise oder ganz dunkel. Sie besitzt leuchtende Ränder und unterscheidet sich von der isotropen Flüssigkeit dadurch, daß das Gesichtsfeld auf Druck mit der Nadel sich aufhellt. Die Moleküle sind in ihren Bewegungen durch die Adhäsion am Glase so beeinflußt worden, daß sich ihre optischen Achsen in Richtung des Lichtstrahles stellen und somit keine Doppelbrechung erfolgt. Auf Druck mit der Nadel legen sich die Moleküle zur Seite. Der Lichtstrahl durchläuft nun keine optischen Achsen und wird daher doppelt gebrochen. Nach dem Aufhören des Druckes kehren die Moleküle in die ursprüngliche Lage zurück. Die leuchtenden Ränder der Schmelze finden ihre Erklärung in der Oberflächenspannung, welche die optischen Achsen des Randes in eine andere Richtung zwingt, so daß Doppelbrechung eintritt. Vorländer[1]) hat mit Hilfe der Achsenbilder die Einachsigkeit der pseudoisotropen Flüssigkeiten nachgewiesen. Sie liefern im konver-

1) Vorländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 169 (1907).

genten polarisierten Lichte Achsenbilder, die denen optisch einachsiger fester Kristalle gleichen.

Das Existenzgebiet der kristallinischen Flüssigkeit, d. h. die Temperaturdifferenz zwischen dem Schmelzpunkte der kristallinisch festen Phase und dem Klärungspunkte bezw. Übergangspunkte zur isotropen Flüssigkeit, kann sehr verschieden groß sein. Ein besonders großes Temperaturintervall von 109° ist bei den p-Azoxyzimtsäureestern[1])

$$RO \cdot OC \cdot CH{=}CHC_6H_4N{=}NC_6H_4CH{=}CH \cdot CO \cdot OR$$

beobachtet worden, in denen zwei Reste des Acrylsäureesters — CH = CHCOOR enthalten sind. Andrerseits kennt man in den p-Azoxyphenoläthern

$$ROC_6H_4N{=}NC_6H_4OR$$

kristallinische Flüssigkeiten mit kleinerem Existenzgebiet. Das Intervall des p-Azoxyphenetols[2]) umfaßt 30,5° und das des p-Azoxyanisols[2]) 19,2°.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Vorländer habe ich die Aufgabe übernommen, die Kombination beider Körperklassen zu untersuchen, d. h. Verbindungen von gemischter Zusammensetzung, in denen einerseits der Rest des Acrylsäureesters und andrerseits des Phenoläthers enthalten ist. Bei der Untersuchung war besonders der Umstand zu berücksichtigen, daß ungleichseitige Benzolabkömmlinge der allgemeinen Form:

nach früheren Beobachtungen von Vorländer[3]) eine für den kristallinisch flüssigen Zustand günstigere Kombination enthalten als gleichseitige Formen:

Substanzen folgender Struktur kommen in Betracht:

$$R'OC_6H_4N{=}NC_6H_4CH{=}CHCOOR$$
$$R'OC_6H_4CH{=}NC_6H_4CH{=}CHCOOR.$$

1) Hansen, Dissertation Halle 1907.
2) Gattermann u. Ritschke, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **23**, 1742 resp. 1738.
3) Vorländer, Kristallinisch flüssige Substanzen, Stuttgart 1908.

Wegen der nahen Beziehung zu den Zimtestern sind auch $\alpha$-ungesättigte Ketone

$$C_6H_5COCH=CHC_6H_4N=NC_6H_4CH=CHCOC_6H_5$$
$$\vee$$
$$O$$

$$RC_6H_4CH=NC_6H_4COCH=CHC_6H_4R,$$

welche wie jene den Atomkomplex — $CH=CH\cdot CO$ — enthalten, untersucht worden.

Zum Vergleich mit den p-Zimtesterazophenoläthern und den $\alpha$-ungesättigten Ketonen sind ferner andere Azophenoläther resp. Ketone verschiedener Konstitution herangezogen worden.

In den Tabellen habe ich die von mir geprüften Verbindungen zusammengestellt. Die mit * versehenen Substanzen waren bisher unbekannt und werden in der vorliegenden Dissertation zum ersten Male beschrieben.

[Tab. I pag. 12.] Durch Reduktion des p-Nitrobenzalacetophenons gewann ich das p-Azoxybenzalacetophenon

$$C_6H_5COCH=CHC_6H_4N=NC_6H_4CH=CHCOC_6H_5,$$
$$\vee$$
$$O$$

welches zwei Atomkomplexe — $CH=CH\cdot CO$ — enthält und jedoch nur für ein sehr kleines Temperaturintervall krist. flüssig ist.

Von den zum Vergleich herangezogenen Ketonen ohne Kohlenstoffdoppelbindung hat sich das p-Azoxyacetophenon als kristallinisch flüssig und das p-Azoxybenzophenon als nicht kristallinisch flüssig erwiesen.

[Tab. I.] Die Ketone vom Typus

$$RC_6H_4CH=NC_6H_4COCH=CHC_6H_4R$$

Dibenzal-[1]), Ditoluyliden-[1]) und Dicinnamyliden-p-amidoacetophenon haben sich als nicht kristallinisch fl. herausgestellt. Die Kombination des Atomkomplexes — $CH=CH\cdot CO$ — mit dem Rest des Phenoläthers

$$RO\cdot C_6H_4CH=NC_6H_4COCH=CH\cdot C_6H_4\cdot OR$$

äußert ihre Wirkung in den liquokristallinen monotropen Formen des Dianisal-p-amidoacetophenons[1]) und des von mir dargestellten Di-p-äthoxybenzal-p-amidoacetophenons.

[Tab. I.] Ferner habe ich die Ketone vom Typus[1])

$$RC_6H_4CH=NC_6H_4\cdot COCH_3$$

mikroskopisch geprüft und festgestellt, daß die N-Kondensationsprodukte

1) Scholtz u. Huber, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **37**, 390—395.

Tabelle I.

| Lfd. Nr. | Name der Substanz | Schmelzpunkte | | | Anzahl der krist. flüssigen Phasen | Anzahl der festen Phasen | Verhalten der krist. flüssigen Phasen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | sintert | trübe | klar | | | |
| 1 | *p-Azoxybenzalacetophenon . . . . . | — | — | 211—213° | 1 | 1 | enantiotrop |
| 2 | *p-Azoxybenzalacetophenontetrabromid . . . | — | — | 187—188° unter Zersetzung | — | — | |
| 3 | p-Azoxyacetophenon . . . . . | — | — | 175—176° | 1 | 1 | monotrop, sublimiert im krist. flüss. Zustand |
| 4 | p-Azoxybenzophenon . . . . . | — | — | 134—135° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 5 | Dibenzal-p-amidoacetophenon . . . . . | — | — | 143—144° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 6 | Di-p-toluyliden-p-amidoacetophenon . . . . | — | — | 182—184° | — | 1 | „ „ „ |
| 7 | Dicinnamyliden-p-amidoacetophenon . . . . | — | — | 157—160° | — | 1 | „ „ „ |
| 8 | Dianisal-p-amidoacetophenon . . . . . | — | — | 148—150° | 1 | 2 | monotrop |
| 9 | *Di-p-äthoxybenzal-p-amidoacetophenon . . | — | 134—136° | 136—138° | 1 | 1 | „ |
| 10 | N-Benzal-p-amidoacetophenon . . . . . | — | — | 96—100° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 11 | N-p-Toluyliden-p-amidoacetophenon . . . . | — | — | 134—137° | — | 1 | „ „ „ |
| 12 | N-Piperonyliden-p-amidoacetophenon . . . . | — | — | 143—147° | — | 1 | „ „ „ |
| 13 | *N-Cinnamyliden-p-amidoacetophenon . . . | — | — | 125—127° | — | 1 | „ „ „ |
| 14 | N-p-Oxybenzal-p-amidoacetophenon . . . . | — | — | 208—210° | — | 1 | „ „ „ |
| 15 | Acetyl-p-amidoacetophenon . . . . . | — | — | 165—167° | — | 1 | „ „ „ |
| 16 | *Benzoat von p-Oxybenzal-p-amidoacetophenon | | 180—187° | 193° | 3 | 1 | enantiotrop, I anisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 17 | *Benzoyl-p-amidoacetophenon . . . . . | — | — | 194—196° | — | 1 | nicht krist. flüssig |

aus 1 Mol. p-Amidoacetophenon und 1 Mol. folgender Aldehyde: Benzaldehyd, p-Toluylaldehyd, Zimtaldehyd, Piperonal und p-Oxybenzaldehyd keine kristallinisch flüssigen Eigenschaften haben.

Auch für diesen Typus tritt der kristallinisch flüssige Zustand auf, sobald der Aldehyd den Charakter eines Phenoläthers annimmt. Durch Benzoylierung des p-Oxybenzal-p-amidoacetophenons habe ich einen Körper mit drei verschiedenen flüssigen polymorphen Modifikationen erhalten, die denen der Zimtesterderivate[1]) völlig gleichen. Die Überführung des p-Oxybenzal-p-amidoacetophenons in des Benzoat ist mir erst nach Änderung der Bedingungen der Schotten-Baumannschen Methode geglückt. Dagegen haben die Acetylierungsversuche die Abspaltung des p-Oxybenzaldehyds und die Acetylierung des p-Amidoketons ergeben.

[Tab. II p. 14 u. 15.] Sodann wandte ich mich der Darstellung von p-Zimtsäureäthylesterazophenoläthern zu

$$R'OC_6H_4N=NC_6H_4CH=CHCOOR.$$

Das Ausgangsprodukt, das p-Zimtsäureäthylesterazophenol, welches ich durch Kupplung des diazotierten p-Aminozimtsäureäthylesters mit Phenol gewonnen habe, ist wegen seines tautomeren Wasserstoffs nicht kristallinisch flüssig. Die Derivate: p-Zimtesterazoanisol, p-Zimtesterazophenolacetat, -benzoat und -äthylcarbonat besitzen sämtlich drei enantiotrope kristallinisch flüssige Modifikationen. Die flüssigen Kristalle der einen Modifikation sind stäbchenförmige Gebilde mit geraden Kanten und Ecken, die durch Oberflächenspannung gerundet sind. Ohne Deckgläschen nehmen die Stäbchen die Gestalt von Sphärokristallen, von doppelbrechenden Tropfen an.

Bei der Benzoylierung und Carboxäthylierung des p-Zimtesterazophenols stieß ich unerwartet auf Hindernisse, indem ich zu unschmelzbaren, doch sublimierenden Produkten gelangte. Wegen Mangels an Material habe ich von einer weiteren Untersuchung dieser Produkte Abstand genommen. Durch Variierung der Bedingungen ist mir jedoch die Darstellung der normalen Acylderivate in beiden Fällen gelungen.

Negativ ist die mikroskopische Prüfung des p-Zimtesterazophenolbenzolsulfonats und des Dimethylamidoazobenzolacrylsäureäthylesters ausgefallen.

[Tab. II.] Im Anschluß an die Zimtesterazophenoläther sind die Alkyl- und Acylderivate verschiedener Azophenole

$$R'OC_6H_4N=NC_6H_4OR$$

1) Vergl. p. 36—39.

## Tabelle II.

| Lfd. Nr. | Name der Substanz | Schmelzpunkte | | | Anzahl der krist. flüssigen Phasen | Anzahl der festen Phasen | Verhalten der krist. flüssigen Phasen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | sintert | trübe | klar | | | |
| 18 | *p-Zimtsäureäthylesterazophenol . . . . . | — | — | 154—156° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 19 | *p-Zimtsäureäthylesterazoanisol . . . . . | — | 115° | 135–140° | 3 | 1 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 20 | *p-Zimtsäureäthylesterazophenolacetat . . . . | — | 132° | 152° | 3 | 1 | enantiotrop, I anisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 21 | p-Zimtsäureäthylesterazophenolbenzoat . . . | — | 135—175° | 210–212° | 3 | 2 | enantiotrop, I hellanisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 22 | *p-Zimtsäureäthylesterazophenoläthylkarbonat . | 114° | 140° | 151–152° | 3 | 1 | enantiotrop, I anisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 23 | *p-Zimtsäureäthylesterazophenolbenzolsulfonat . | — | — | 107—109° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 24 | *p-Dimethylamidoazobenzolacrylsäureäthylester | — | — | 160–165° | — | 1 | „ „ „ |
| 25 | Benzolazophenol . . . . . | — | — | 148° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 26 | Benzolazophenetol . . . . . | — | — | 77—78° | — | 1 | „ „ „ |
| 27 | Benzolazophenolacetat . . . . . | — | — | 84—85° | — | 2 | „ „ „ |
| 28 | Benzolazophenolbenzoat . . . . . | — | — | 138° | — | 2 | „ „ „ |
| 29 | *Benzolazophenoläthylkarbonat . . . . . | — | — | 82–83° | — | 1 | „ „ „ |
| 30 | *Benzolazophenolbenzolsulfonat . . . . . | — | | 108–110° | — | 1 | „ „ „ |
| 31 | p-Anisolazophenol . . . . . | — | — | 143° | — | 1 | „ „ „ |
| 32 | p-Azoanisol . . . . . | — | — | 164—166° | 1 | 2 | monotrop |
| 33 | *p-Anisolazophenetol . . . . . | — | — | 134–136° | 1 | 1 | „ |
| 34 | *p-Anisolazophenolacetat . . . . . | — | - | 123° | 1 | 2 | „ |
| 35 | *p-Anisolazophenolbenzoat . . . . . | — | 159—163° | 178° | 1 | 1 | enantiotrop |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 37 | *p-Anisolazophenolbenzolsulfonat . . . . . | — | — | 103—104° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 38 | p-Phenetolazophenol . . . . . | — | — | 124° | — | 1 | „ „ „ |
| 39 | *p-Phenetolazoanisol . . . . . | — | — | 136—137° | 1 | 2 | monotrop |
| 40 | p-Azophenetol . . . . . | — | — | 160—161° | 1 | 2 | enantiotrop, sublimiert |
| 41 | p-Phenetolazophenolacetat . . . . . | — | 120° | 138° | 1 | 1 | „ „ |
| 42 | p-Phenetolazophenolbenzoat . . . . . | — | 171—172° | 192° | 2 | 2 | „ „ , I pseudoisotrop, II anisotrop |
| 43 | *p-Phenetolazophenoläthylkarbonat . . . . . | — | 95—96° | 137° | 2 | 2 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II anisotrop |
| 44 | *p-Phenetolazophenol-n-valerat . . . . . | — | 78—83° | 125° | 2 | 2 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II anisotrop |
| 45 | *p-Acetophenonazophenol . . . . . | — | — | 195° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 46 | *p-Acetophenonazoanisol . . . . . | — | — | 146—148° | 1 | 1 | monotrop |
| 47 | *p-Acetophenonazophenetol . . . . . | — | — | 128—130° | 3 | 1 | enantiotrop, I dunkelpseudoisotrop, II hellanisotrop, III dunkelpseudoisotrop |
| 48 | *p-Acetophenonazophenolacetat . . . . . | — | — | 131—133° | 2 | 2 | monotrop, I hellpseudoisotrop, II dunkelpseudoisotrop |
| 49 | *p-Acetophenonazophenolbenzoat . . . . . | — | — | 208—211° | 2 | 2 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II anisotrop |
| 50 | *p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat . . . | — | 115—120° | 126° | 3 | 2 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II anisotrop, III flüss. Kristalle |
| 51 | *p-Acetophenonazophenolbenzolsulfonat . . . | | — | 138—140° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 52 | *p-Azoacetophenon . . . . . | — | — | 190—200° | — | 1 | „ „ „ |
| 53 | p-Benzophenonazophenol . . . . . | — | — | 146—147° | — | 1 | „ „ „ |
| 54 | *p-Benzophenonazophenolacetat . . . . . | — | — | 156—157° | | 1 | „ „ „ |
| 55 | *p-Benzophenonazophenolbenzoat . . . . . | — | — | 154—156° | — | 1 | „ „ „ |
| 56 | *p-Benzophenonazophenoläthylkarbonat . . . | — | — | 133—137° | — | 1 | „ „ „ |
| 57 | p-Azobenzophenon . . . . . | — | — | 202—206° | — | 1 | „ „ „ |

## Tabelle III.

| Lfd. Nr. | Name der Substanz | Schmelzpunkte | | | Anzahl der krist. flüssigen Phasen | Anzahl der festen Phasen | Verhalten der krist. flüssigen Phasen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | sintert | trübe | klar | | | |
| 58 | *Anisal-p-amidozimtsäuremethylester . . . . | — | 155—157° | 176° | 3 | 1 | enantiotrop, I hellpseudoisotrop, II hellanisotrop, III krist. Harz |
| 59 | *Anisal-p-amidozimtsäureäthylester . . . . | 106° (109° erweicht) | 117—118° | 136—138° | 3 | 1 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 60 | *p-Äthoxybenzal-p-amidozimtsäuremethylester | 133° | 155—160° | 186—187° | 4 | 2 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II hellanisotrop, III flüss. Kristalle, IV krist. Harz |
| 61 | *p-Äthoxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester . | 109—112° | 140—145° | 150—153° | 3 | 1 | enantiotrop, I hellanisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 62 | *Acetyl-p-amidozimtsäureäthylester . . . . | 110° | — | 117—124° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 63 | *Benzoat von p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester . . . . . | 125° | 180—187° | 216—217° | 3 | 1 | enantiotrop, I nellanisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 64 | *Benzoyl-p-amidozimtsäureäthylester . . . . | — | – | 156—160° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 65 | *Äthylkarbonat des p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylesters . . . . . | 80° (85—90° erweicht) | 128—130° | 150—151° | 4 | 1 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II hellanisotrop, III flüss. Kristalle, IV krist. Harz |
| 66 | *Piperonal-p-amidozimtsäuremethylester . . | — | — | 159—160° | 1 | 2 | monotrop, flüss. Kristalle |
| 67 | *Piperonal-p-amidozimtsäureäthylester . . . | — | — | 114—116° | 1 | 2 | ” ” ” |
| 68 | *o-Toluyliden-p-amidozimtsäureäthylester . . | 56° | — | 62—64° | — | 1 | nicht krist. flüssig |
| 69 | *m-Toluyliden-p-amidozimtsäureäthylester . . | — | — | 70—73° | — | 1 | ” ” ” |
| 70 | *p-Toluyliden-p-amidozimtsäureäthylester . . | — | 105° | 118° | 2 | 1 | enantiotrop, I flüss. Kristalle, II krist. Harz |
| 71 | *p-Toluyliden-p-amidozimtsäuremethylester . | | — | 146—148° | 1 | 3 | enantiotrop und monotrop, I hellanisotrop, II dunkelanisotrop, III flüss. Kristalle, IV krist. Harz |
| 72 | *Benzal-p-amidozimtsäuremethylester . . . | | — | 126—128° | — | 2 | nicht krist. flüssig |
| 73 | *Benzal-p-amidozimtsäureäthylester . . . . | — | — | 62—64° | — | 1 | ” ” ” |
| 74 | *Cinnamyliden-p-amidozimtsäuremethylester . | — | — | 157—160° | — | 1 | ” ” ” |
| 75 | *Cinnamyliden-p-amidozimtsäureäthylester . . | | — | 99—100° | — | 1 | ” ” ” |
| 76 | *Furfuryliden-p-amidozimtsäuremethylester . | — | — | 107—108° | — | 2 | ” ” ” |
| 77 | *p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester . . | — | — | 178—182° | — | 1 | ” ” ” |

untersucht worden, da sich herausstellte, daß zum Vergleich mehrere Vertreter dieser Körperklasse fehlten.

Die Azophenole selbst und ihre Benzolsulfonate haben sich sämtlich als nicht liquokristallin gezeigt.

Nach Einführung des Methoxyls in Parastellung (R') in die nicht kr. fl. Benzolazophenolderivate erscheint der kristallinisch flüssige Zustand bei den Anisolazophenolderivaten. Die kristallinisch flüssige Phase des Anisols ist monotrop, die des Benzoats und Äthylkarbonats enantiotrop.

Bei Ersatz des Methoxyls durch Äthoxyl tritt eine Steigerung der liquokristallinen Eigenschaften ein.

[Tab. II.] Bezüglich der Mannigfaltigkeit polymorpher Modifikationen stehen die p-Acetophenonazophenoläther den p-Zimtesterabkömmlingen am nächsten. Dem Zusammenwirken von Methoxyl und Acetyl ist die einphasige Monotropie des p-Acetophenonazoanisols zuzuschreiben. Bemerkenswert ist die Polymorphie des Phenetols, das zwei pseudoisotrope Modifikationen besitzt. Sowohl das Acetat als auch das Benzoat weisen zwei enantiotrope kristallinisch flüssige Formen auf. Im p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat habe ich neben einer pseudoisotropen und einer anisotropen Modifikation noch flüssige Kristalle von kurzer Lebensdauer beobachtet. Die pseudoisotrope Phase liefert im konvergenten Lichte Achsenbilder, die denen fester Kristalle an Schönheit nicht nachstehen. Das gleichhälftige p-Azoacetophenon ist nicht kristallinisch flüssig.

[Tab. II.] Obgleich sich das Benzoyl am Phenolsauerstoff bezüglich der Bildung polymorpher Modifikationen aktiver als Acetyl gezeigt hat, wirkt es in Kombination mit dem Benzolkern antiliquokristallin. Die p-Benzophenonazophenoläther und das p-Azobenzophenon haben sich als nicht kristallinisch flüssig herausgestellt.

Die Untersuchung der Azophenoläther hat die verschiedene liquokristalline Energie der einzelnen Alkyle und Acyle deutlich erkennen lassen, während in den Zimtesterazophenolderivaten der individuelle Charakter der Radikale weniger scharf ausgeprägt ist, da der reaktive Charakter des gesamten Moleküls überwiegt.

Bei der Kondensation von Anisaldehyd mit p-Aminozimtsäureäthylester habe ich zum ersten Male[1]) Substanzen mit zwei und drei kristallinisch flüssigen Phasen beobachtet. Durch die mikroskopische Untersuchung des Anisal-p-amidozimtsäureäthylesters stellte ich zu-

1) Die Untersuchung wurde im Sommer 1906 ausgeführt.

nächst zwei enantiotrope kristallinisch flüssige Phasen fest. Die dritte, harzige Modifikation war ihrer großen Zähigkeit wegen irrtümlich als feste Form betrachtet worden.

[Tab. III p. 16.] Angeregt durch das günstige Resultat habe ich dann mehrere Substanzen vom Typus

$$R'C_6H_4CH=NC_6H_4CH=CH\cdot COOR$$

durch Kondensation von p-Aminozimtsäuremethyl- und -äthylester mit verschiedenen Aldehyden dargestellt. Gleichzeitig habe ich das umständliche Verfahren zur Esterifizierung der p-Aminozimtsäure derartig verbessert, daß die Veresterung nur einige Stunden in Anspruch nimmt.

Für die Bildung polymorpher kristallinischer Flüssigkeiten erweist sich die Kombination des Restes des Phenoläthers mit dem des Acrylsäureesters als am günstigsten. Die Anisal- und p-Äthoxybenzal-p-amidozimtsäuremethyl- und -äthylester und das Benzoat und Äthylkarbonat des p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylesters zeichnen sich durch Phasenreichtum aus. Sie besitzen drei resp. vier enantiotrope Modifikationen. Die pseudoisotropen Phasen lassen bei der Untersuchung ohne Deckgläschen am Tropfen schöne Achsenkreuze erkennen. Infolge der leichten Spaltbarkeit in die Komponenten ist die Acetylierung des p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylesters mittels Essigsäureanhydrids nicht gelungen.

Wegen der Abweichung von der linearen Struktur sind die Kondensationsprodukte aus Piperonal und den p-Aminozimtsäureestern nur einphasig und monotrop.

Die Abhängigkeit des liquokristallinen Zustandes von der Ortho-, Meta- und Parastellung zeigt sich an den drei isomeren Toluyliden-p-aminozimtsäureäthylestern. Im Gegensatz zu dem nicht kristallinisch flüssigen Ortho- und Metaderivat besitzt der p-Toluyliden-p-aminozimtsäureäthylester zwei liquokristalline Modifikationen. Der p-Toluyliden-p-aminozimtsäuremethylester ist um eine Phase reicher als der Äthylester.

Nicht kristallinisch flüssig sind die Substanzen, welche ich durch Kondensation von Benzaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Zimtaldehyd und Furfurol mit den p-Aminozimtsäureestern erhalten habe.

Bei der mikroskopischen Untersuchung des Anisal-p-aminozimtsäureäthylesters (im Sommer 1906) fiel es mir auf, daß die weichen flüssigen Kristalle durch den auf das Deckgläschen mit der Nadel ausgeübten Druck kurz vor dem Erscheinen der festen Modifikation nicht

mehr deformierbar waren. Aus diesem Grunde hatte ich diese zähflüssig gewordenen und unbeweglichen Stäbchen anfangs für fest gehalten. Bald darauf erkannte Herr Prof. Dr. Vorländer die harzige Natur derselben. Bei allen kristallinisch flüssigen Zimtesterderivaten gemischter Konstitution und bei dem Benzoat des p-Oxybenzal-p-amidoacetophenons habe ich die Existenz des kristallinischen Harzes konstatieren können. In der Tabelle IV [p. 20] sind die von mir dargestellten Substanzen, die ein kristallinisches Harz bilden, zusammengestellt.

Bisher hat man unter einem Harze eine weiche, zähe Substanz verstanden, welche wohl optisch aktiv sein kann, die aber nicht kristallinisch erstarrt. Die neuen kristallinischen Harze erscheinen als Mittelglied zwischen den festen Formen und den dünnflüssigen kristallinischen Formen. Das kristallinische Harz des Anisal-p-amidozimtsäureäthylesters z. B. ist enantiotrop:

| 106° | 108° | 117/18° | 136/38° |
|---|---|---|---|
| kr. fest ⇄ | kr. fl. III ⇄ | kr. fl. II ⇄ | kr. fl. I ⇄ a. fl. |
| | kr. Harz | fl. Stäbchen | pseudoisotrop |

Den vier Übergängen entsprechen vier Schmelzpunkte, von denen die ersten drei scharf und der vierte weniger deutlich erscheinen. Die Unsicherheit des letzten fixen Punktes liegt in der Natur des Harzes begründet, welches zur Bildung von Pseudomorphosen sowohl der kristallinisch festen als auch der kristallinisch dünner flüssigen Form geneigt ist.

Beim Erhitzen erweicht der Anisal-p-amidozimtsäureäthylester unter Beibehaltung der Struktur und geht in das kristallinische Harz über, welches durch Druck mit der Nadel deformierbar und doppelbrechend ist. Erhöht man die Temperatur, so nimmt die Viskosität nach und nach ab, bis plötzlich sich das Gesichtsfeld mit flüssigen Kristallen füllt.

Beim Abkühlen der Stäbchenphase ist äußerlich kein Übergang in das Harz sichtbar. Durch Druck mit der Nadel kann indessen festgestellt werden, daß die flüssigen Kristalle mit fallender Temperatur immer zähflüssiger werden, ihre Elastizität allmählich einbüßen und schließlich deformiert bleiben, auf welchen Zustand alsbald die feste Phase folgt.

In der Untersuchung ohne Deckgläschen, bei welcher die Stäbchen durch Kristalltropfen, Sphärokristalle, ersetzt sind, ist des öfteren eine Umwandlung in die harzige Modifikation äußerlich erkennbar.

## Tabelle IV.

| Lfd. Nr. | Name der Substanz | Schmelzpunkte | | | Anzahl der krist. flüssigen Phasen | Anzahl der festen Phasen | Verhalten der krist. flüssigen Phasen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | sintert | trübe | klar | | | |
| 1 | *Benzoat des p-Oxybenzal-p-amidoacetophenons | — | 180—187° | 193° | 3 | 1 | enantiotrop, I anisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 2 | *p-Zimtsäureäthylesterazoanisol . . . . . | — | 115° | 135—140° | 3 | 1 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 3 | *p-Zimtsäureäthylesterazophenolacetat . . . . | — | 132° | 152° | 3 | 1 | enantiotrop, I anisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 4 | *p-Zimtsäureäthylesterazophenolbenzoat . . . | — | 135—175° | 210—212° | 3 | 2 | enantiotrop, I hellanisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 5 | *p-Zimtsäureäthylesterazophenoläthylkarbonat . | 114° | 140° | 151—152° | 3 | 1 | enantiotrop, I anisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 6 | *p-Toluyliden-p-amidozimtsäuremethylester . | — | – | 146—148° | 4 | 3 | enantiotrop und monotrop, I hell-anisotrop, II dunkelanisotrop, III flüss. Kristalle, IV krist. Harz |
| 7 | *p-Toluyliden-p-amidozimtsäureäthylester . . | — | 105° | 108° | 2 | 1 | enantiotrop, I flüss. Kristalle, II krist. Harz |
| 8 | *Anisal-p-amidozimtsäuremethylester . . . . | — | 155—157° | 176° | 3 | 1 | enantiotrop, I hellpseudoisotrop, II hellanisotrop, III krist. Harz |
| 9 | *Anisal-p-amidozimtsäureäthylester . . . . | 106° (109° erweicht) | 117—118° | 136—138° | 3 | 1 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 10 | *p-Äthoxybenzal-p-amidozimtsäuremethylester | 133° | 155- 160° | 186—187° | 4 | 2 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II hell-anisotrop, III flüss. Kristalle, IV krist. Harz |
| 11 | *p-Äthoxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester . | 109—112° | 140—145° | 150—153° | 3 | 1 | enantiotrop, I hellanisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 12 | *Benzoat des p-Oxybenzal-p-amidozimtsäure-äthylesters . . . . . | 125° | 180 187° | 216—217° | 3 | 1 | enantiotrop, I hellanisotrop, II flüss. Kristalle, III krist. Harz |
| 13 | *Äthylkarbonat des p-Oxybenzal-p-amidozimt-säureäthylesters . . . . . | 80° (85—90° erweicht) | 128—130° | 150—151° | 4 | 1 | enantiotrop, I pseudoisotrop, II hell-anisotrop, III flüss. Kristalle, IV krist. Harz |

Kühlt man die leichtbeweglichen, dichtgedrängten Sphärokristalle langsam ab, so verschwindet nach einiger Zeit infolge einer geringen Kontraktion ein Teil der Kristalltropfen. Gleichzeitig vergrößern sich die Abstände zwischen den Sphärokristallen.

Eine charakteristische Eigenschaft des Harzes besteht in der Fähigkeit, pseudoisotrope Formen anzunehmen. Schiebt man beim Abkühlen der Stäbchen das Deckgläschen hin und her, so wird die für durchfallendes und reflektiertes Licht trübe Schicht durchsichtig klar und zeigt leuchtende Streifen in der Bewegungsrichtung. Diese pseudoisotrope Modifikation entsteht durch Aufrichtung der Moleküle infolge der Adhäsionskräfte des Glases. Bei gekreuzten Nikols erscheint das Gesichtsfeld dunkel. Die leuchtenden Streifen der pseudoisotropen Phase sind durch Unebenheiten des Deckgläschens oder durch Staubteilchen bei der Verschiebung erzeugt. Auf Druck legen sich die Moleküle zur Seite und die Schicht erscheint infolge Doppelbrechung im gewöhnlichen Lichte trübe. Hört die Einwirkung auf, stellt sich der ursprüngliche Zustand unter Klärung wieder her. Bei weiterer Abkühlung kommt die feste Modifikation, welche bei vorsichtigem Erhitzen sich in dasselbe pseudoisotrope Harz zurückverwandelt.

Die kristallinischen Harze geben im konvergenten Lichte zwischen gekreuzten Nikols das Achsenbild der einachsigen Kristalle.

## Experimenteller Teil.

### I. Azoverbindungen.

#### a) Arylazophenol.

Die Azophenole wurden in der üblichen Weise durch Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre aromatische Amidoverbindungen gewonnen. Man löst 1 Mol. Amin in $2^1/_2$—3 Mol. Salzsäure und läßt dann unter Kühlung durch Kältemischung allmählich etwas über 1 Mol. Natriumnitritlösung zufließen. Die Temperatur wird unter 0° gehalten, wobei bisweilen das Hydrochlorid des Amins auskristallisiert. Dieses löst sich aber bei der Einwirkung von $NO_2H$. Die Diazotierung ist beendet, wenn nach dem Schütteln freie salpetrige Säure durch Bläuung von Jodkaliumstärkepapier zu erkennen ist. Zwecks Kuppelung mit Phenol wird die Diazolösung unter Umrühren in eine gekühlte alkalische Kaliumphenolatlösung (1,1 Mol. Phenol + 3 Mol. KOH) gegossen, welche nach der Kuppelung noch alkalisch reagieren muß. Aus den intensiv gefärbten Lösungen wird durch Essigsäure in quantitativer Ausbeute das Azophenol gefällt.

#### b) Methyläther des Arylazophenols.

Nach Ullmann und Werner[1]) wird 1 Mol. Arylazophenol in $1^1/_2$ Mol. KOH unter Zusatz von Wasser gelöst, sodann mit 2 Mol. Dimethylsulfat versetzt und unter Kühlung heftig geschüttelt. Nach ca. $^1/_4$ Stunde scheidet sich der Methyläther als fester Körper ab. Die Ausbeute ist quantitativ.

#### c) Äthyläther des Arylazophenols.

Die Esterifikation geschieht mit Bromäthyl unter Druck in alkalischer Lösung. 1 Mol. Azophenol wird in wässeriger Kalilauge (3 Mol. KOH + 10fache Menge Wasser) gelöst. Nach Zusatz von 4 Mol. Brom-

1) Ullmann und Werner, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **33**, 2476.

äthyl wird so lange Weingeist zugegeben, bis das Äthylbromid in Lösung gegangen ist. Drei Stunden lang wird die Druckflasche (Seltersflasche) in kochendem Wasser erhitzt. Nach dem Erkalten hat sich der Äthyläther größtenteils abgeschieden. Der Rest wird durch Eingießen in Wasser gefällt.

### d) Acetat des Arylazophenols.

Ein Teil Phenol wird mit 4—5 Teilen Essigsäureanhydrid und einem Teil geschmolzenen Natriumacetats vier Stunden im Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird darauf mit Sodalösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung verrieben. Die Ausbeute ist quantitativ.

### e) Benzoat des Arylazophenols.

Zur Benzoylierung des Azophenols wendet man die Schotten-Baumannsche Reaktion an. 1 Mol. Phenol wird in wässeriger Kalilauge (7 Mol. KOH + 10fache Menge Wasser) gelöst und dann mit 5 Mol. Benzoylchlorid versetzt und unter Kühlung geschüttelt. Die Temperatur darf bei den leicht verseifbaren Zimtestern 25° nicht übersteigen. Nach wenigen Augenblicken entfärbt sich die Lösung unter Abscheidung des Benzoats. Der Geruch nach Benzoylchlorid verschwindet trotz großen Überschusses von Alkali nicht, da das Chlorid mechanisch von dem sich abscheidenden Körper eingeschlossen wird. Die Methode führte bei Oxyazobenzolacrylsäureäthylester, p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester und p-Oxybenzal-p-amidoacetophenon nicht zum Ziel, indessen gelang die Benzoylierung mit den in der Tabelle angegebenen Mengenverhältnissen.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Mol. | Benzolazophenol | . . . | + 7 | Mol. | KOH | + 5 | Mol. | Benzoylchlorid |
| 1 „ | Anisolazophenol | . . . | + 7 | „ | „ | + 5 | „ | „ |
| 1 „ | p-Phenetolazophenol | . . | + 7 | „ | „ | + 5 | „ | „ |
| 1 „ | p-Acetophenonazophenol | | + 7 | „ | „ | + 5 | „ | „ |
| 1 „ | p-Benzophenonazophenol | | + 1½ | „ | „ | + 2 | „ | „ |
| 1 „ | Oxyazobenzolacrylsäure-äthylester | . . . . . | + 1½ | „ | „ | + 2 | „ | „ |
| 1 „ | p-Oxybenzal-p-amido-zimtsäureäthylester | . . | + 1½ | „ | „ | + 2 | „ | „ |
| 1 „ | p-Oxybenzal-p-amido-acetophenon | . . . . | + 3 | „ | „ | + 2 | „ | „ |

Das Alkali wird in der dem Gewicht des Phenols entsprechenden 10fachen Menge Wasser gelöst. Das anhaftende Benzoylchlorid läßt sich durch Umkristallisieren entfernen.

### f) Äthylkarbonat des Arylazophenols.

Ähnlich dem Benzoat wird das Äthylkarbonat durch kurzes Schütteln der wässerigen alkalischen Phenollösung mit Chlorkohlensäureäthylester gewonnen. Es scheidet sich als fester Körper ab.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Mol. | Benzolazophenol . . . . . | + 3 | Mol. | KOH | + 3½ | Mol. | Chlorid |
| 1 „ | Anisolazophenol . . . . . | + 3 | „ | „ | + 3 | „ | „ |
| 1 „ | p-Phenetolazophenol . . . . . | + 3 | „ | „ | + 3 | „ | „ |
| 1 „ | p-Acetophenonazophenol . . . | + 3 | „ | „ | + 4 | „ | „ |
| 1 „ | p-Benzophenonazophenol . . . | + 1½ | „ | „ | + 2 | „ | „ |
| 1 „ | Oxyazobenzolacrylsäureäthylester | + 1½ | „ | „ | + 2 | „ | „ |
| 1 „ | p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester . . . . . | + 2 | „ | „ | + 2,1 | „ | „ |

Das Alkali wird ebenfalls in der 10fachen Menge Wasser gelöst.

### g) Benzolsulfonat des Arylazophenols.

Die Darstellung schließt sich den beiden letzten Methoden eng an. Das Benzolsulfonat scheidet sich durch Schütteln der alkalischen Phenollösung mit Benzolsulfochlorid in wenigen Augenblicken ab.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 Mol. | Benzolazophenol . . . . . | + 4 | Mol. | KOH | + 3 | Mol. | Chlorid |
| 1 „ | Anisolazophenol . . . . . | + 4 | „ | „ | + 3 | „ | „ |
| 1 „ | p-Phenetolazophenol . . . . . | + 4 | „ | „ | + 3 | „ | „ |
| 1 „ | p-Acetophenonazophenol . . . | + 1½ | „ | „ | + 2 | „ | „ |
| 1 „ | Oxyazobenzolacrylsäureäthylester | + 1½ | „ | „ | + 2 | „ | „ |

Die Konzentration des Alkalis ist von gleicher Stärke wie oben.

### A. Benzolazophenol.[1])

$C_6H_5N = NC_6H_4OH.$

Mikroskopische Untersuchung: Die Substanz ist nicht kristallinisch flüssig.

### Benzolazophenetol.

$C_6H_5N = NC_6H_4O \cdot C_2H_5.$

Das Phenetol ist von Jacobson und Fischer[2]) durch Alkylierung mittels Jodäthyls dargestellt worden. Der bei Anwendung von Bromäthyl gefundene Schmelzpunkt stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein.

Mikr. Unt.[3]): Das Phenetol erstarrt sehr schwer kr. fest und ist nicht kristallinisch flüssig.

1) Léo Vignon, Compt. rend. **138**, 1278—80.

2) Jacobson u. Fischer, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **25**, 994.

3) Abkürzung für „Mikroskopische Untersuchung“.

Benzolazophenolacetat.[1])

$C_6H_5N = NC_6H_4O \cdot COCH_3$.

Mikr. Unt.: Das Acetat ist nicht kristallinisch flüssig. Nach längerer Zeit erstarrt es strahlig kr. fest. Wird diese Modifikation schwach erwärmt, so wächst eine zweite feste taflige Phase in die erstere hinein.

Benzolazophenolbenzoat.[2])

$C_6H_5N = NC_6H_4O \cdot COC_6H_5$.

Mikr. Unt.: Das Benzoat ist nicht kristallinisch flüssig, besitzt aber zwei polymorphe feste Modifikationen, eine helle taflige und eine dunkle strahlige. Die letztere wächst in der Schmelze der ersteren weiter.

Benzolazophenoläthylkarbonat.

$C_6H_5N = NC_6H_4O \cdot CO \cdot OC_2H_5$.

Das Äthylkarbonat kristallisiert aus Weingeist in hellorangefarbenen, verfilzten Nadeln vom Sm.P. 82—83°.

Analyse: 0,2428 g Substanz gaben 22,34 ccm N bei 19,2° und 751,2 mm Druck.

Für $C_{15}H_{14}O_3N_2$: gef. N = 10,43 %; ber. N = 10,40 %.

Mikr. Unt.: Es ist nicht kristallinisch flüssig und erstarrt sehr schwer kr. fest.

Benzolazophenolbenzolsulfonat.

$C_6H_5N = NC_6H_4O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$.

Das Benzolsulfonat kristallisiert aus Weingeist in rotorangefarbigen Blättchen vom Sm.P. 108—110°. Der Schwefel der Substanz ist nur qualitativ nachgewiesen.

Mikr. Unt.: Das Benzolsulfonat ist nicht kristallinisch flüssig.

**B. p-Anisolazophenol.**[3])

$CH_3O \cdot C_6H_4N = NC_6H_4OH$.

Mikr. Unt.: Das Phenol ist nicht kristallinisch flüssig.

p-Azoanisol.

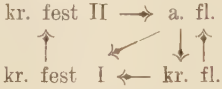
$CH_3O \cdot C_6H_4N = NC_6H_4O \cdot CH_3$.

Das p-Azoanisol[4]) ist von Rotarski durch Destillation von p-Azoxyanisol mit Eisenfeile dargestellt. Ich habe die Substanz

1) Wallach u. Kiepenheuer, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **14**, 2617.
2) Mac Pherson, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **28**, 2416.
3) Krause, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **32**, 124.
4) Rotarski, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **36**, 3162.

durch Methylierung von p-Anisolazophenol erhalten. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein.

Mikr. Unt.: O. Lehmann[1]) untersuchte das p-Azoanisol unter Zusatz von Glyzerin und fand die kristallinisch flüssige Phase. Auch ohne Verwendung des Glyzerins ist die monotrope Modifikation sichtbar. Das p-Azoanisol schmilzt unter teilweiser Umwandlung in eine zweite feste Phase zur amorphen Flüssigkeit. Beim Abkühlen wird ein Teil der Schmelze hellanisotrop, der andere sofort fest je nach dem Grade der Unterkühlung. Bei der Untersuchung ohne Deckgläschen erscheint an Stelle der hellanisotropen eine pseudoisotrope Phase mit Achsenkreuz und Ringen. In dünner Schicht kommt die kristallinisch flüssige Phase in Fortfall wegen fehlender Unterkühlung. Beim Erwärmen findet eine Umwandlung der ersten prismatischen in die zweite taflige Modifikation statt.




## p-Anisolazophenetol.

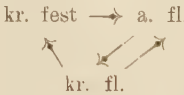
$$CH_3OC_6H_4N=NC_6H_4OC_2H_5.$$

Aus wenig Weingeist kristallisiert die Substanz in goldgelben Blättchen vom Sm.P. 134—136°.

Analyse: 0,2170 g Substanz gaben 20,75 ccm N bei 16,6° und 756,5 mm Druck.

Für $C_{15}H_{16}O_2N_2$: gef. N = 11,04 %; ber. N = 10,94 %.

Mikr. Unt.: Das Phenetol schmilzt direkt amorph. Beim Abkühlen folgt auf die isotrope eine hellanisotrope Flüssigkeit und dann die feste Modifikation. An kleineren Tropfen wird die hellanisotrope durch eine pseudoisotrope Phase mit Ringen ohne Kreuz ersetzt.




## p-Anisolazophenolacetat.

$$CH_3O\cdot C_6H_4N=NC_6H_4O\cdot COCH_3.$$

Das Acetat kristallisiert aus Weingeist in feinen orangegelben Prismen vom Sm.P. 123°.

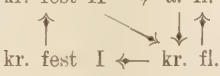
Analyse: 0,2874 g Substanz gaben 26,25 ccm N bei 17,1° und 755,3 mm Druck.

Für $C_{15}H_{14}O_3N_2$: gef. N = 10,52 %; ber. N = 10,37 %.

Mikr. Unt.: Die festen Kristalle gehen sofort in den amorph flüssigen Zustand über. Beim Abkühlen erscheint eine schlierenförmige anisotrope Flüssigkeit, welche zu strahligen Rosetten kr. fest I erstarrt. Diese wandeln sich durch gelindes An-

1) Lehmann, Ann. d. Physik [4] **21**, 189.

wärmen in eine dunkle kompakte Masse kr. fest II unter völliger Verzehrung der ersten festen Phase um. An unterkühlten größeren Tropfen treten enantiotrope Erscheinungen auf. Bei vorsichtigem Anheizen werden die Tropfen kristallinisch flüssig und dann amorph flüssig. Das Verhalten während des Abkühlens ist dasselbe wie oben.




### p-Anisolazophenolbenzoat.

$$CH_3O \cdot C_6H_4N = NC_6H_4O \cdot COC_6H_5.$$

Der gelbe Niederschlag ist in Weingeist schwer und in Eisessig leicht löslich. Er wird zuerst aus Eisessig und darauf aus Weingeist umkristallisiert. Die großen orangefarbenen Prismen schmelzen bei 159—163° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 178° unter Schichtenbildung erklärt.

Analyse: 0,2873 g Substanz gaben 0,7598 g $CO_2$ und 0,1302 g $H_2O$.

Für $C_{20}H_{16}O_3N_2$: gef. C = 72,13 %, H = 5,07 %;
ber. C = 72,30 %, H = 4,82 %.

Mikr. Unt.: Enantiotrop. Bei Untersuchungen mit Deckgläschen am größeren Tropfen zeigte sich zwischen der amorphen und der kristallinischen Flüssigkeit eine Erscheinung von sehr kurzer Dauer, die man sowohl für eine pseudoisotrope Flüssigkeit als auch eine Schmelzgrenze halten konnte.

### p-Anisolazophenoläthylkarbonat.

$$CH_3O \cdot C_6H_4N = N \cdot C_6H_4O \cdot CO \cdot OC_2H_5.$$

Aus Weingeist kristallisiert die Substanz in gelbbraunen Blättchen, die bei 88—90° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, welche bei 114° sich klärt.

Analyse: 0,3244 g Substanz gaben 26,35 ccm N bei 17,1° und 757,5 mm Druck.

Für $C_{16}H_{16}O_4N_2$: gef. N = 9,51 %; ber. N = 9,33 %.

Mikr. Unt.: Enantiotrop. Die Substanz schmilzt zu einer schlierenförmigen hellanisotropen Flüssigkeit, die bei Temperatursteigerung isotrop wird. Beim Abkühlen tritt die kristallinisch flüssige Modifikation wieder auf und bei Anwendung des Gebläses folgt die kristallinisch feste Form.

### p-Anisolazophenolbenzolsulfonat.

$$CH_3OC_6H_4N = NC_6H_4O \cdot SO_2C_6H_5.$$

Das Benzolsulfonat kristallisiert aus Weingeist in braunen Prismen vom Sm.P. 103—104°. Der Schwefel ist qualitativ nachgewiesen.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl. Die Schmelze erstarrt sehr schwer kr. fest.

### C. p-Phenetolazophenol.[1])

$C_2H_5OC_6H_4N = NC_6H_4OH.$

Mikr. Unt.: Nicht kristallinisch flüssig.

### p-Phenetolazoanisol.

$C_2H_5 \cdot OC_6H_4N = NC_6H_4OCH_3.$

Aus Weingeist scheidet es sich in goldgelben Blättchen vom Sm.P. 136—137° ab. Ein Teil des Rohproduktes ist auch aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt und das Verhalten unter dem Mikroskop zeigen keine Abweichungen. Eine teilweise Verdrängung des Methyls durch Äthyl hat also beim Umkristallisieren aus Weingeist nicht stattgefunden.

Eine Mischung von gleichen Teilen p-Anisolazophenetol und p-Phenetolazoanisol schmilzt bei 134—136°, ein Beweis, daß beide auf verschiedenen Wegen dargestellte Substanzen identisch sind.

Analyse: 0,2529 g Substanz gaben 24,6 ccm N bei 16,5° und 752,1 mm Druck.

Für $C_{15}H_{16}O_2N_2$: gef. N = 11,19 %; ber. N = 10,94 %.

Mikr. Unt.: Die Substanz schmilzt zur amorphen Flüssigkeit. Beim Abkühlen folgt auf den isotropen Zustand eine schlierenförmige, hellanisotrope Modifikation, die zu dunklen Prismen kr. fest I erstarrt. Bei gelindem Anwärmen wandeln sich diese in helle Tafeln kr. fest II um.

### p-Azophenetol.

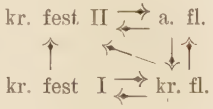
$C_2H_5OC_6H_4N = NC_6H_4OC_2H_5.$

Schmidt, Mohler[2]) und Andreae[3]) haben das p-Azophenetol durch Reduktion von p-Nitrophenetol mittels Natriumamalgams, und Kowalesky[4]) durch Destillation von p-Azoxyphenetol mit Eisenfeile dargestellt. Das von mir durch Äthylierung des p-Phenetolazophenols gewonnene Produkt scheidet sich aus Weingeist in goldgelben Blättchen vom Sm.P. 160—161° ab (Literatur: 160° und 158°).

Mikr. Unt.: O. Lehmann hat bereits an in Glyzerin suspendierten kleinen Tropfen die Monotropie des p-Azophenetols[5]) festgestellt. Die Substanz sublimiert im kristallinisch flüssigen Zustande. Sie schmilzt monotrop, solange feste Kristalle vorhanden sind. Bei schneller Abkühlung erstarrt sie unter Umgehung der schlieren-

1) Hewitt, Moore, Pitt, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **31**, 2119.
2) Schmidt, Mohler, Journ. f. prakt. Chem. II, **18**, 199.
3) Andreae, daselbst II, **21**, 333.
4) Kowalesky, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **36**, 3163.
5) Lehmann, Ann. d. Phys. [4] **21**, 189.

förmigen anisotropen Flüssigkeit. Enantiotrop verhalten sich größere Tropfen. Die erste feste Modifikation ist klein kristallinisch und wandelt sich in eine taflige Form kr. fest II um. Ein Übergang von kr. fl. zu kr. fest II ist auch beobachtet worden.

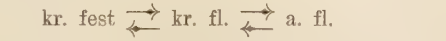



### p-Phenetolazophenolacetat.[1])

$$C_2H_5OC_6H_4N=NC_6H_4OCOCH_3.$$

Die Substanz schmilzt bei 120° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 138° klärt.

Mikr. Unt.: Enantiotrop.




Die Substanz sublimiert in kristallinisch flüssigem Zustande. Die kristallinisch flüssige Phase ist hellanisotrop und schlierenförmig.

### p-Phenetolazophenolbenzoat.[1])

$$C_2H_5OC_6H_4N=NC_6H_4OCOC_6H_5.$$

Die Angabe des Schmelzpunktes zu 127° in den „Berichten" beruht vielleicht auf einem Druckfehler. Ich fand in der Kapillare, daß die Substanz bei 171—172° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenläuft, die sich bei 192° klärt.

Mikr. Unt.: Sublimation im kristallinisch flüssigen Zustande ist beobachtet worden. Das Benzoat schmilzt zu einer anisotropen Modifikation kr. fl. II. Bei sehr vorsichtiger Steigerung der Temperatur wandert eine Schmelzgrenze über die flüssige Masse, und es erscheint kr. fl. I von sehr kleinem Existenzgebiet. Unter Interferenzerscheinungen geht diese Phase dann in den amorph flüssigen Zustand über. Beim Abkühlen folgen auf die beiden kristallinisch flüssigen Modifikationen zwei feste Phasen, deren Beziehungen zueinander in dem Diagramm fixiert sind.

Bei Untersuchung ohne Deckgläschen und in dünner Schicht ist kr. fl. I wegen des kleinen Existenzgebietes und der schnelleren Abkühlung der Schmelze nicht zu sehen.

### p-Phenetolazophenoläthylkarbonat.

$$C_2H_5OC_6H_4N=NC_6H_4OCO\cdot OC_2H_5.$$

Das Äthylkarbonat kristallisiert aus Weingeist in harten hellbraunen Blättchen. I. Sm.P. 95—96° trübe; II. Sm.P. 137° klar.

---

1) Hewitt, Moore, Pitt, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **31**, 2120.

Analyse: 0,3064 g Substanz gaben 0,7290 g $CO_2$ und 0,1648 g $H_2O$.

Für $C_{17}H_{18}O_4N_2$: gef. C = 64,89%, H = 6,02%;
ber. C = 64,97%, H = 5,73%.

Mikr. Unt.: Das Äthylkarbonat zeigt bei den Untersuchungen mit oder ohne Deckgläschen und in dünner Schicht dasselbe Verhalten wie das p-Phenetolazophenolbenzoat.

### p-Phenetolazophenol-n-valerat.

$C_2H_5OC_6H_4N = NC_6H_4O \cdot COC_4H_9$.

2,5 g p-Phenetolazophenol (1 Mol.) werden in verdünnter Kalilauge ($1^1/_2$ Mol., 0,9 g KOH und 25 ccm Wasser) gelöst und nach Zugabe von 2,5 g n-Valerylchlorid (2 Mol.) bis zur Entfärbung der gelborangefarbenen Lösung geschüttelt. Der abgeschiedene Körper kristallisiert aus wenig Weingeist in orangefarbigen Blättchen, welche bei 78 – 83° zur trüben Flüssigkeit schmelzen, die sich bei 125° klärt.

Analyse: 0,2569 g Substanz gaben 19,4 ccm N bei 17,1° und 751,9 mm Druck.

Für $C_{19}H_{22}O_3N_2$: gef. N = 8,66%; ber. N = 8,71%.

Mikr. Unt.: Die Substanz schmilzt zu einer schlierenförmigen anisotropen Flüssigkeit von großem Existenzgebiet kr. fl. II, darauf zu einer mit Interferenzfarben versehenen Flüssigkeit von kleinem Existenzgebiet kr. fl. I und dann isotrop. Bei sehr langsamem Abkühlen erscheinen die polymorphen Flüssigkeiten in umgekehrter Reihenfolge und die beiden festen Phasen in Gestalt einer dunklen kompakten Masse.

An größeren Tropfen fällt bei der Untersuchung ohne Deckgläschen die pseudoisotrope Form beim Aufschmelzen fort, beim Abkühlen ist sie jedoch wieder sichtbar. In dünner Schicht ist sie gänzlich verschwunden. Über die klein kristallinisch strahlige I. feste Phase wächst die II. feste Form in dunklen Tafeln. Dasselbe Diagramm wie bei dem Benzoat.

### D. p-Acetophenonazophenol.

$CH_3COC_6H_4N = NC_6H_4OH$.

Das Phenol kristallisiert in bordeauxroten derben Prismen mit stahlblauem Schimmer vom Sm.P. 195°. Es ist in Natronlauge schwer, in Kalilauge etwas leichter mit dunkelroter Farbe löslich.

Analyse: 0,3017 g Substanz gaben 30,6 ccm N bei 17,0° und 759,6 mm Druck.

Für $C_{14}H_{12}O_2N_2$: gef. N = 11,76%; ber. N = 11,67%.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### p-Acetophenonazoanisol.

$CH_3COC_6H_4N=NC_6H_4OCH_3$.

Das Anisol kristallisiert aus verdünntem Alkohol (1:1) in leichten orangefarbigen Blättchen vom Sm.P. 146—148°.

Analyse: 0,2037 g Substanz gaben 19,6 ccm N bei 15,0° und 758,6 mm Druck.

Für $C_{15}H_{14}O_2N_2$: gef. N = 11,25%; ber. N = 11,03%.

Mikr. Unt.: Monotrop.

kr. fest ⇄ a. fl.
↖ ↙
kr. fl.

Die Prüfung auf Enantiotropie zwischen a. fl. und kr. fl. war vergeblich, da die feste Form rasch auf die kr. fl. Phase folgt, welche ihrerseits nur bei guter Unterkühlung zu beobachten ist. Einzelne größere Tropfen zeigen keine Monotropie. Bei kleineren ist eine dunkle pseudoisotrope Modifikation mit Achsenkreuz wahrzunehmen.

### p-Acetophenonazophenetol.

$CH_3COC_6H_4N=NC_6H_4OC_2H_5$.

Aus wenig verdünntem Alkohol (9:1) scheidet sich das Phenetol in orangefarbenen Blättchen vom Sm.P. 128—130° aus.

Analyse: 0,2155 g Substanz gaben 0,5643 g $CO_2$ und 0,1250 g $H_2O$.

Für $C_{16}H_{16}O_2N_2$: gef. C = 71,44%, H = 6,49%;
ber. C = 71,64%, H = 6,03%.

Mikr. Unt.: Die Substanz schmilzt dunkelanisotrop kr. fl. II, darauf nur kurze Zeit sichtbar folgt eine pseudoisotrope Flüssigkeit mit Interferenzfarben und Achsenkreuz kr. fl. I, um rasch in den isotropen Zustand überzugehen. Beim Abkühlen treten die Phasen in umgekehrter Reihenfolge auf.

Abweichend verhält sich das Phenetol bei der Untersuchung ohne Deckgläschen. Beim Aufschmelzen erscheint eine helleuchtende Flüssigkeit mit Interferenzringen und Achsenkreuz kr. fl. II, dann eine dunkle Phase mit schwachem Kreuz kr. fl. I und schließlich der amorphe Zustand. Beim Abkühlen der amorphen Schmelze erblickt man zunächst eine dunkle pseudoisotrope Flüssigkeit mit schwachem Kreuz kr. fl. I, darauf eine hellanisotrope Phase mit Interferenzringen kr. fl. II und dann eine dunklere pseudoisotrope Modifikation mit schwachem Kreuz kr. fl. III, welche kristallinisch fest erstarrt.

kr. fest → kr. fl. II ⇄ kr. fl. I ⇄ a. fl.
↖ ↙↗
kr. fl. III

In dünner Schicht ist nur eine pseudoisotrope Flüssigkeit von großem Existenzgebiet zu beobachten. — Außerdem waren zwei verschiedene feste schnell aufeinanderfolgende Modifikationen zu erkennen.

p-Acetophenonazophenolacetat.

$CH_3COC_6H_4N=NC_6H_4OCOCH_3$.

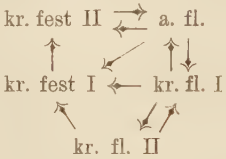
Aus Weingeist kristallisiert das Acetat in orangefarbenen Blättchen vom Sm.P. 131—133°.

Analyse: 0,2721 g Substanz gaben 23,1 ccm N bei 11,3° und 763,5 mm Druck.

Für $C_{16}H_{14}O_3N_2$: gef. N = 10,04%; ber. N = 9,93%

Mikr. Unt. ohne Deckgläschen, an kleinen Tropfen beobachtet: Die Substanz schmilzt isotrop. Beim Abkühlen folgt auf a. fl. eine hellere pseudoisotrope Phase mit Interferenzfarben und Achsenkreuz von großem Existenzgebiet kr. fl. I, darauf eine dunkelpseudoisotrope Flüssigkeit kr. fl. II mit Achsenkreuz von sehr kleinem Existenzgebiet (diese Phase fällt bei größeren Tropfen weg). Über die erste feste Modifikation in hellen Tafeln wächst kr. fest II in dunklen kompakten Prismen.

In dünner Schicht ist keine kr. fl. Phase, mit Deckgläschen nur kr. fl. I sichtbar.




p-Acetophenonazophenolbenzoat.

$CH_3COC_6H_4N=NC_6H_4OCOC_6H_5$.

Aus Benzol kristallisiert das Benzoat in orangefarbigen Blättchen vom Sm.P. 208—211°, die in Alkohol schwer löslich sind.

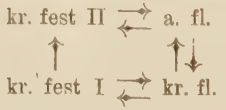
Analyse: 0,3039 g Substanz gaben 21,6 ccm N bei 16,1° und 761,9 mm Druck.

Für $C_{21}H_{16}O_3N_2$: gef. N = 8,31%; ber. N = 8,14%.

Mikr. Unt.: Die Substanz schmilzt zu einer anisotropen Flüssigkeit kr. fl. II, darauf folgt eine pseudoisotrope Phase kr. fl. I mit Interferenzfarben und Achsenkreuz von sehr kleinem Existenzgebiet, welche in den a. fl. Zustand übergeht. Beim Abkühlen treten die polymorphen flüssigen Modifikationen in umgekehrter Reihenfolge auf.

kr. fest ⇄ kr. fl. II ⇄ kr. fl. I ⇄ a. fl.

Ohne Deckgläschen und in dünner Schicht ist die kr. fl. Phase von sehr kleinem Existenzgebiet nicht zu beobachten. Die anisotrope Modifikation wird pseudoisotrop und an kleineren Tropfen ist ein Achsenkreuz sichtbar. In dünner Schicht lassen sich zwei feste Formen deutlich erkennen. Die erste besteht aus hellen Tafeln, über welche beim Erwärmen kr. fest II als dunkle kompakte Masse wächst.



### p-Acetophenonazophenoläthylkarbonat.

$$CH_3COC_6H_4N=NC_6H_4OCOOC_2H_5.$$

Das Äthylkarbonat kristallisiert aus Weingeist in leichten orangefarbenen Blättchen. I. Sm.P. 115—120° trübe, II. Sm.P. 126° klar.

Analyse: 0,2750 g Substanz gaben 22,2 ccm N bei 16,3° und 749,0 mm Druck.

Für $C_{17}H_{16}O_4N_2$: gef. N = 9,26%; ber. N = 9,00%.

Mikr. Unt.: Die Substanz schmilzt zunächst anisotrop kr. fl. II, dann zu einer pseudoisotropen Flüssigkeit kr. fl. I, die besonders durch ihr schönes Achsenkreuz mit Ringen auffällt, und schließlich amorph flüssig. Beim Abkühlen folgt auf die isotrope Schmelze die pseudoisotrope Phase mit Kreuz und Ringen kr. fl. I, darauf die anisotrope Flüssigkeit von größerem Existenzgebiet kr. fl. II und als dritte polymorphe Modifikation flüssige Kristalle kr. fl. III von sehr kurzer Lebensdauer, d. h. langgestreckte weiche Kristalle mit gerundeten Kanten und Ecken. Schnell hinterher erscheinen helle Tafeln kr. fest I, über welche eine dunkle kompakte Masse kr. fest II wächst.

kr. fest II → kr. fl. II ⇄ kr. fl. I ⇄ a. fl.
↑ ↓ ↑
kr. fest I ← kr. fl. III

Ohne Deckgläschen ist von den polymorphen liquokristallinen Formen beim Aufschmelzen nur eine pseudoisotrope Phase mit Kreuz und Ringen erkennbar. Beim Abkühlen dagegen beobachtet man eine pseudoisotrope Flüssigkeit mit Achsenkreuz und Ringen kr. fl. I, eine dunkelanisotrope Flüssigkeit mit schwachem Kreuz kr. fl. II, dann eine hellanisotrope Modifikation von sehr kleinem Existenzgebiet kr. fl. III und darauf die beiden festen Phasen. In dünner Schicht fallen sowohl beim Schmelzen als auch Erstarren sämtliche kr. fl. Modifikationen bis auf die pseudoisotrope Phase fort.

### p-Acetophenonazophenolbenzolsulfonat.

$$CH_3COC_6H_4N=NC_6H_4OSO_2C_6H_5.$$

Das Benzolsulfonat kristallisiert aus Weingeist in leichten orangeroten Blättchen vom Sm.P. 138—140°.

Der Schwefel des Sulfonats ist qualitativ nachgewiesen.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### p-Azoacetophenon.

$$CH_3COC_6H_4N=NC_6H_4COCH_3.$$

Nach der Diazotierung von 10 g p-Amidoacetophenon läßt man die salzsaure Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Umrühren in eine ammoniakalische Kupferoxydullösung einfließen, welche nach

F. Meyer[1]) durch Reduktion von Kupfervitriol durch Eisensulfat bereitet ist. (Eine Lösung von 50 g Kupfervitriol in 225 ccm Wasser wird mit einer Lösung von 85 g Ferrosulfat in 225 ccm Wasser versetzt. Nach Zugabe von 125 ccm konz. Ammoniak tritt Entfärbung und Abscheidung von Aethiops martialis ein. Zwecks Neutralisation der überschüssigen Salzsäure werden noch 35 ccm Ammoniak zugefügt.) Es findet Stickstoffentwicklung unter starkem Schäumen statt, und gleichzeitig scheidet sich ein kupferbrauner Niederschlag ab. Derselbe ist in Alkohol schwer und in Benzol leicht löslich. Aus Eisessig kristallisiert er in orangefarbenen Blättchen mit starkem Silberglanz vom Sm.P. 190—200°.

Analyse: 0,2305 g Substanz gaben 21,4 ccm N bei 20,3° und 752,5 mm Druck.

Für $C_{16}H_{14}O_2N_2$: gef. N = 10,49%; ber. N = 10,53%.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### E. p-Benzophenonazophenol.[2])

$C_6H_5COC_6H_4N=NC_6H_4OH.$

Das Phenol kristallisiert aus verdünntem Alkohol (1 : 1) in dunkelbraunen verfilzten feinen Nadeln vom Sm.P. 146—147° und löst sich in Alkalilauge mit roter Farbe.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### p-Benzophenonazophenolacetat.

$C_6H_5COC_6H_4N=NC_6H_4OCOCH_3.$

Aus abs. Alkohol kristallisiert das Acetat in kupferfarbenen Prismen vom Sm.P. 156—157°.

Analyse: 0,2204 g Substanz gaben 16,0 ccm N bei 19,0° und 750,8 mm Druck.

Für $C_{21}H_{16}O_3N_2$: gef. N = 8,24%; ber. N = 8,16%.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### p-Benzophenonazophenolbenzoat.

$C_6H_5COC_6H_4N=NC_6H_4OCOC_6H_5.$

Das Benzoat scheidet sich aus abs. Alkohol in hellbraunen Blättchen vom Sm.P. 154—156° ab. Es ist in Alkohol schwer und in Benzol leicht löslich.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

---

1) Vorländer und F. Meyer, Lieb. Ann. **320**, 126.

2) Präparat von Doebner und John.

### p-Benzophenonazophenoläthylkarbonat.

$$C_6H_5COC_6H_4N = NC_6H_4OCO \cdot OC_2H_5.$$

Das Äthylkarbonat kristallisiert aus verdünntem Alkohol (3 Alk.: 1 aq.) in feinen verfilzten braunen Prismen vom Sm.P. 133—137°.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### p-Azobenzophenon.

$$C_6H_5COC_6H_4N = NC_6H_4COC_6H_5.$$

Nach Posner[1]) wird das p-Azobenzophenon durch Oxydation von p-Amidobenzophenon mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung gewonnen. Aus diesem Lösungsmittel kristallisiert es in silberglänzenden roten Blättchen vom Sm.P. 202 - 206° (unkorr.). (Literatur: Sm.P. 217°.)

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### p-Aminozimtsäureäthyl- und -methylester.

$$NH_2C_6H_4CH = CHCOOR.$$

Der Äthylester ist von Herre[2]) durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von p-Aminozimtsäure dargestellt. In derselben Weise hat Einhorn[3]) durch Anwendung von Methylalkohol den p-Amidozimtsäuremethylester erhalten.

Die geringe Abscheidung an festem p-Aminozimtsäureäthylesterhydrochlorid beim Erkalten der mit Gas gesättigten Lösung und das langwierige Abdunsten der alkoholischen Lösung im Vakuum haben mich veranlaßt, konz. Schwefelsäure als Esterifizierungsmittel zu verwenden.

Die p-Aminozimtsäure wird nach Gabriel[4]) durch Reduktion der p-Nitrosäure in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat gewonnen. Die Veresterung geschieht in folgender Weise: 1 Teil p-Aminozimtsäure wird mit 6 Teilen abs. Äthyl- resp. Methylalkohol und 1,2 bis 1,5 Teilen konz. Schwefelsäure zwei Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Die dunkelbraune Lösung gießt man in eine Mischung von gesättigter Natriumacetat- und gesättigter Sodalösung.

Nach kurzem Schütteln erstarrt der als Öl abgeschiedene p-Aminozimtsäureäthylester in Kristalldrusen. Nach dem Verreiben und Waschen mit Wasser wird der Ester abfiltriert und auf dem Tonteller getrocknet. Der Sm.P. des Rohproduktes lag bei 66—67° (des reinen Esters bei 68—69°). Da das Umkristallisieren mit bedeutenden Verlusten ver-

1) Posner, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 2353.
2) Herre, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **28**, 593.
3) Einhorn, Lieb. Ann. **311**, 159.
4) Gabriel, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **15**, 2299.

bunden ist, wurde das Rohprodukt ohne besondere Reinigung zur Diazotierung und Kondensation verwendet.

Der Methylester scheidet sich nach dem Eingießen in eine gesättigte Lösung von Natriumacetat und -karbonat und heftigem Schütteln in wenigen Minuten als hellgelber Niederschlag ab. Dieser wird mit Wasser verrieben und auf dem Tonteller getrocknet. Aus Benzol kristallisiert er in goldgelben Prismen vom Sm.P. 128—129°.

### F. p-Zimtsäureäthylesterazophenol.

$$C_2H_5OOCCH:CH\cdot C_6H_4N=NC_6H_4OH.$$

Das Phenol kristallisiert aus einer Mischung von Ligroin und abs. Alkohol (20 : 1,5) in orangefarbigen Blättchen vom Sm.P. 154—156°. Es ist in Alkohol, Äther, Benzol und Kalilauge leicht, in Ligroin und Natronlauge schwer löslich. Die Alkaliphenolate sind in wässeriger Lösung rotgefärbt.

Analyse: 0,2685 g Substanz gaben 22,05 ccm N bei 15,75° und 758,5 mm Druck.

Für $C_{17}H_{16}O_3N_2$: gef. N = 9,57 %; ber. N = 9,46 %.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### p-Zimtsäureäthylesterazoanisol.

$$C_2H_5OOC\cdot CH:CH\cdot C_6H_4N=NC_6H_4OCH_3.$$

Das Anisol scheidet sich aus verdünntem Alkohol (4 Alk. : 1 aq.) in leichten orangefarbenen Blättchen ab. I. Sm.P. 115° trübe, II. Sm.P. 135—140° klar.

Analyse: 0,2307 g Substanz gaben 18,3 ccm N bei 13,1° und 756,1 mm Druck.

Für $C_{18}H_{18}O_3N_2$: gef. N = 9,33 %; ber. N = 9,03 %.

Mikr. Unt.: Die Substanz erweicht bei mäßiger Erhitzung unter Beibehaltung der Struktur der festen Phase zu einer helleren und durch Druck deformierbaren Masse, zu dem kristallinischen Harze kr. fl. III. Hieraus bilden sich schöne flüssige Kristalle kr. fl. II, die den Stäbchen des Anisal-p-amidozimtsäureäthylesters gleichen. Darauf folgt eine pseudoisotrope Flüssigkeit mit leuchtenden Rändern kr. fl. I, welche auf Druck sich stark aufhellt und bei weiterer Wärmezufuhr isotrop wird. Beim Abkühlen erscheinen auf den amorph flüssigen Zustand die pseudoisotrope Phase kr. fl. I, dann die Stäbchen von kleinem Existenzgebiet kr. fl. II. Obwohl die flüssigen Kristalle etwas zäher werden, so zeigt kein Lichtreflex äußerlich den Übergang in das kristallinische Harz an. Bald darauf wächst die feste Phase in Tafeln rosettenförmig darüber.

$$\text{kr. fest} \rightleftarrows \text{kr. fl. III} \rightleftarrows \text{kr. fl. II} \rightleftarrows \text{kr. fl. I} \rightleftarrows \text{a. fl.}$$

Ohne Deckgläschen ist der Übergang in das Harz daran zu erkennen, daß die Sphärokristalle, welche an Stelle der Stäbchen auftreten, sich nach kurzer Zeit ein

wenig bewegen, ihren gegenseitigen Abstand minimal vergrößern und größtenteils ihre runde Gestalt aufgeben. Dicht auf diese Umwandlung folgt die feste Phase.

Ein Kriterium für die Existenz eines kristallinischen Harzes ist in der Fähigkeit gegeben, durch Verschiebung des Deckgläschens pseudoisotrop und einachsig zu werden. Wird das Deckgläschen während der Stäbchenphase vorsichtig hin und her geschoben, so klärt sich völlig die für durchfallendes und reflektiertes Licht trübe Schmelze und wird pseudoisotrop. Die leuchtenden Streifen in der Bewegungsrichtung sind durch ungeschmolzene Kristallfragmente oder Unebenheiten des Glases hervorgerufen. Durch Druck legen sich die gerichteten Moleküle zur Seite und infolgedessen erscheint die Flüssigkeit vorübergehend, d. h. solange die Ursache wirkt, trübe. Nach längerer Abkühlung geht sie in helle Tafeln über, welche bei vorsichtigem Erhitzen wieder die Struktur des pseudoisotropen Harzes annehmen. Durch Temperatursteigerung wird die Richtung der Moleküle und somit die Pseudoisotropie des Harzes, welches gleichzeitig in die flüssigen Kristalle übergeht, aufgehoben.

p-Zimtsäureäthylesterazophenolacetat.

$$C_2H_5OOC \cdot CH = CH \cdot C_6H_4N = NC_6H_4O \cdot COCH_3.$$

Aus Weingeist kristallisiert das Acetat in langen orangefarbenen Nadeln, welche bei 132° zur trüben Flüssigkeit schmelzen, die sich bei 152° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: 0,2987 g Substanz gaben 21,2 ccm N bei 15,5° und 765,1 mm Druck.

Für $C_{19}H_{18}O_4N_2$: gef. N = 8,35 %; ber. N = 8,29 %.

Mikr. Unt.: Die Substanz erweicht bei mäßiger Wärmezufuhr unter Aufhellung des Gesichtsfeldes und Beibehaltung der Struktur zu einer anisotropen zähen Masse kr. fl. III. Aus dieser bilden sich schöne Stäbchen kr. fl. II von mittlerem Existenzgebiet, welche zu einer anisotropen Flüssigkeit kr. fl. I schmelzen, die durch Temperaturerhöhung isotrop wird Beim Abkühlen folgt auf den amorph flüssigen Zustand die anisotrope Flüssigkeit kr. fl. I und darauf die flüssigen Kristalle, kr. fl. II. Der Übergang in das kristallinische Harz gibt sich durch Zäherwerden der sehr weichen Stäbchen zu erkennen kr. fl. III. Darauf erscheint die kleinkristallinische strahlige feste Phase.

Ohne Deckgläschen werden die Stäbchen durch Sphärokristalle ersetzt und in dünner Schicht tritt für die anisotrope eine pseudoisotrope Modifikation mit leuchtenden Rändern auf.

Bewegt man das Deckgläschen in der Stäbchenphase, so klärt sich die trübe Flüssigkeit unter Umwandlung in eine pseudoisotrope Form mit leuchtenden Streifen in der Bewegungsrichtung. Darüber wächst die kleinkristallinische feste Phase, welche trotz vorsichtigen Anwärmens nicht in die pseudoisotrope zurückkehrt, sondern unter Beibehaltung der Struktur nur erweicht und dann die Stäbchen liefert.

p-Zimtsäureäthylesterazophenolbenzoat.

$$C_2H_5OOC \cdot CH = CH \cdot C_6H_4N = NC_6H_4O \cdot COC_6H_5.$$

Bei der Benzoylierung und Carboxäthylierung des p-Zimtsäureäthylesterazophenols nach Schotten-Baumann habe ich unschmelzbare,

sublimierende Substanzen erhalten, die ich wegen Mangels an Material nicht habe weiter untersuchen können. Das oben[1]) angegebene Verfahren führt in beiden Fällen zum Ziel.

Das Benzoat kristallisiert aus abs. Alkohol in orangefarbenen Blättchen, die bei 135—175° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die sich bei 210—212° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: 0,2384 g Substanz gaben 14,6 ccm N bei 17,6° und 761,2 mm Druck.

Für $C_{24}H_{20}N_2O_4$: gef. N = 7,10 %; ber. N = 7,00 %.

Mikr. Unt.: Die Substanz kr. fest II erweicht unter Aufhellung und Beibehaltung der Struktur zu einer anisotropen zähen Masse kr. fl. III. Dann füllen flüssige Kristalle kr. fl. II das ganze Gesichtsfeld aus. Diese schmelzen zu einer schlierenförmigen hellanisotropen Flüssigkeit kr. fl. I, die erst bei bedeutender Temperatursteigerung isotrop wird. Beim Abkühlen erscheinen auf amorph flüssig zunächst die hellanisotrope Phase kr. fl. I und darauf die Stäbchen kr. fl. II. Der Übergang in das kristallinische Harz war äußerlich durch eine allmähliche geringe Kontraktion wahrnehmbar. Durch Druck mit der Nadel konnte die Zunahme der Viskosität des Harzes festgestellt werden kr. fl. III. Dieses erstarrte zu einer hellen strahligen Masse kr. fest I, über welche beim Anwärmen die zweite feste Phase in Rosetten wächst.

Ohne Deckgläschen treten an Stelle der Stäbchen die Sphärokristalle, an welchen der Übergang in das hellere kristallinische Harz infolge einer stärkeren Zusammenziehung und des Verschwindens von Sphärokristallen deutlicher erkennbar ist.

Durch Bewegung des Deckgläschens während der Stäbchenphase wird die dunkelbraune trübe Flüssigkeit hellbraun und klar. Über die pseudoisotrope Phase wächst die kleinkristallinische Masse kr. fest I, welche durch vorsichtiges Schmelzen wieder pseudoisotrop wird, bei weiterem Erhitzen dann zu den flüssigen Stäbchen führt. Schmilzt man die Rosetten kr. fest II auf, so erweichen dieselben ohne die pseudoisotrope Struktur wieder anzunehmen, um darauf in die flüssigen Kristalle überzugehen.

### p-Zimtsäureäthylesterazophenoläthylkarbonat.

$$C_2H_5OOC \cdot CH = CH \cdot C_6H_4N = NC_6H_4O \cdot CO \cdot OC_2H_5.$$

Das Äthylkarbonat kristallisiert aus Weingeist in hellorangefarbenen Prismen, welche bei 114° stark sintern, bei 140° zur trüben Flüssigkeit schmelzen, die sich bei 151—152° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: 0,2135 g Substanz gaben 0,5111 g $CO_2$ und 0,1112 g $H_2O$.

Für $C_{20}H_{20}O_5N_2$: gef. C = 65,30 %, H = 5,83 %:
ber. C = 65,22 %, H = 5,49 %.

Mikr. Unt. ohne Deckgläschen: Die Substanz erweicht unter Beibehaltung der Struktur zu einer zähen Masse kr. fl. III, aus welcher sich bei mäßiger Temperaturerhöhung Sphärokristalle kr. fl. II bilden, die in eine teilweise schlierenförmige anisotrope Flüssigkeit kr. fl. I übergehen, um dann isotrop zu schmelzen. Beim Ab-

1) Vergl. pag. 23.

kühlen folgt auf amorph flüssig die anisotrope Phase kr. fl. I und die dunklen beweglichen Sphärokristalle von sehr kleinem Existenzgebiet kr. fl. II. Diese gehen in eine hellere zähe Masse kr. fl. III unter Beibehaltung von wenigen Sphärokristallen über (aus der bei vorsichtigem Anwärmen sich die dunklen beweglichen Sphärokristalle kr. fl. II zurückbilden). Darauf erscheint die feste Phase in Tafeln.

In dünner Schicht und mit Deckgläschen beobachtet man an Stelle der Sphärokristalle Stäbchen.

Durch Bewegung des Deckgläschens während der Stäbchenphase wird die trübe dunkelbraune Schmelze lichtgelb und klar. Über die pseudoisotrope Modifikation wachsen die Tafeln, welche bei vorsichtigem Schmelzen wieder in den früheren Zustand übergehen.

Durch weitere Temperatursteigerung wird die Pseudoisotropie aufgehoben.

p-Zimtsäureäthylesterazophenolbenzolsulfonat.

$$C_2H_5OOC \cdot CH = CHC_6H_4N = NC_6H_4O \cdot SO_2C_6H_5.$$

Das Benzolsulfonat scheidet sich aus Weingeist in orangefarbenen Blättchen vom Sm.P. 107—109° ab. Der Schwefelgehalt ist qualitativ nachgewiesen.

Mikr. Unt.: Nicht kristallinisch flüssig. Die geschmolzene Substanz erstarrt schwer kr. fest.

p-Dimethylamidoazobenzolacrylsäureäthylester.

$$(CH_3)_2NC_6H_4N = NC_6H_4CH = CH \cdot COOC_2H_5.$$

Die Diazolösung von 1 g p-Amidozimtsäureäthylester wird in eine wässerige Lösung von 0,8 g Dimethylanilinhydrochlorid gegossen. Es scheidet sich ein rotes Salz ab, aus welchem mit Hilfe einer Lösung von 2 g kristallisiertem Natriumacetat in wenig Wasser die Farbstoffbase freigemacht wird. Sie ist leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin löslich. Aus Alkohol ausgespritzt kristallisiert sie in rotbraunen glänzenden Blättchen vom Sm.P. 160—165°.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl. Die Kristalle zerspringen beim Erhitzen in Fragmente, welche zu einer amorphen dunkelroten Flüssigkeit schmelzen.

## II. Azoxyverbindungen.

### A. p-Azoxybenzalacetophenon.

$$C_6H_5COCH : CH \cdot C_6H_4N{=}NC_6H_4CH : CH \cdot COC_6H_5.$$
$$\vee$$
$$O$$

Die Reduktion der Nitro- zur Azoxyverbindung geschieht nach Loesner[1]) durch Einwirkung von alkalischer Arsenitlösung in folgen-

1) Loesner, Journal f. prakt. Chem. II, 50, 563.

der Weise: 37 g p-Nitrobenzalacetophenon[1]) werden mit einer Lösung von 22 g arseniger Säure in verdünnter Natronlauge (27 g NaOH in 350 ccm Wasser) 8 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das suspendierte Keton, welches sich infolge der Reaktion dunkel gefärbt hat, kristallisiert aus Benzol in goldgelben Nadelaggregaten vom Sm.P. 211—213°. Es löst sich in Chloroform, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff, Äther und Alkohol mit gelber und in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe.

Analyse: 0,2700 g Substanz gaben 14,4 ccm N bei 17,2° und 764,0 mm Druck.

Für $C_{30}H_{22}O_3N_2$: gef. N = 6,22%; ber. N = 6,13%.

Mikr. Unt.: Enantiotrop.

kr. fest $\rightleftarrows$ kr. fl. $\rightleftarrows$ a. fl.

Die kristallinische Phase besteht aus einer hellanisotropen, ohne Deckgläschen aus einer pseudoisotropen Flüssigkeit von kleinem Existenzgebiet.

p-Azoxybenzalacetophenontetrabromid.

$$C_6H_5COCHBr \cdot CHBrC_6H_4N{=}NC_6H_4CHBr \cdot CHBrCOC_6H_5.$$
$$\vee$$
$$O$$

Zu einer Lösung von 1 g p-Azoxybenzalacetophenon (1 Mol.) in Chloroform läßt man 0,7 g Brom (2 Mol.) in 20 ccm Chloroform zufließen. Es findet eine glatte Addition ohne Bromwasserstoffabspaltung statt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben Prismen schmelzen bei 187—188° unter Zersetzung und färben konz. Schwefelsäure blutrot.

Mikr. Unt.: Infolge der Zersetzung des Ketons beim Schmelzen ist der mikroskopische Befund belanglos.

### B. p-Azoxyacetophenon.

$$CH_3COC_6H_4N{=}NC_6H_4COCH_3.$$
$$\vee$$
$$O$$

Dieses Azoxyketon ist von Herrn Fritze durch Reduktion von p-Nitroacetophenon mit Zinkstaub nach Wohl[2]) dargestellt. Es kristallisiert aus Weingeist in gelben Nadeln vom Sm.P. 175—176°, welche konz. Schwefelsäure gelb färben.

Mikr. Unt.: Monotrop. Die Substanz sublimiert im kristallinisch flüssigen Zustande.

1) Sorge, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **35**, 1068.
2) Wohl, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **27**, 1432.

### C. p-Azoxybenzophenon.

$$C_6H_5COC_6H_4N{=}NC_6H_4COC_6H_5.$$
$$\vee$$
$$O$$

Herr Tuckum hat das p-Azoxybenzophenon durch Reduktion von p-Nitrobenzophenon mit Zinkstaub nach Wohl[1]) erhalten. Es kristallisiert aus Weingeist in kleinen schwachgelben Blättchen vom Sm.P. 134 bis 135°. Konz. Schwefelsäure wird von dem Ketone gelb gefärbt.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl. Die geschmolzene Substanz erstarrt sehr schwer kristallinisch fest.

---

## III. Arylidenamine.

### A. Derivate des p-Amidoacetophenons.

Die Kondensationsprodukte aus 1 Mol. p-Amidoacetophenon und 1 Mol. Aldehyd, die sog. N- oder $\alpha$-Derivate sind sämtlich ohne Lösungsmittel durch Zusammenschmelzen im Wasserbade nach P. Hansen[2]) erhalten. Die Substanzen, welche Scholtz und Huber[3]) in alkoholischer Lösung bereits dargestellt haben, sind von mir auf ihre polymorphen Eigenschaften hin geprüft worden. Zu demselben Zwecke sind ferner die Kondensationsprodukte aus 1 Mol. p-Amidoacetophenon und 2 Mol Aldehyd nach den Angaben von Scholtz und Huber dargestellt. Die folgenden Ketonderivate dieser Autoren haben sich als nicht kristallinisch flüssig erwiesen:

N-Benzal-p-amidoacetophenon[3])

$$C_6H_5CH:NC_6H_4COCH_3,$$

$\alpha$—$\omega$. Dibenzal-p-amidoacetophenon[3])

$$C_6H_5CH:NC_6H_4COCH:CHC_6H_5,$$

N-Toluyliden-p-amidoacetophenon[3])

$$CH_3C_6H_4CH:NC_6H_4COCH_3,$$

$\alpha$—$\omega$. Ditoluyliden-p-amidoacetophenon[3])

$$CH_3C_6H_4CH:NC_6H_4COCH:CH\cdot C_6H_4CH_3,$$

N-Piperonal-p-amidoacetophenon[3])

$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3CH:NC_6H_4COCH_3,$$

1) Wohl, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **27**, 1432.
2) P. Hansen, Dissert. Halle 1907.
3) Scholtz u. Huber, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **37**, 392 – 395.

p-Oxybenzal-p-amidoacetophenon [1])

$HO \cdot C_6H_4CH : NC_6H_4COCH_3$,

$\alpha$—$\omega$. Dicinnamyliden-p-amidoacetophenon [1])

$C_6H_5CH : CH \cdot CH : NC_6H_4COCH : CH \cdot CH : CHC_6H_5$.

Der Schmelzpunkt ist zu 157—160° ermittelt (Literatur: 191°).

N-Cinnamyliden-p-amidoacetophenon.

$C_6H_5CH : CH \cdot CH : NC_6H_4COCH_3$.

1 g p-Amidoacetophenon und 1,2 g Zimtaldehyd reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Lösung des Ketons im Aldehyd trübt sich infolge von Wasserabspaltung unter gleichzeitiger Erwärmung und erstarrt nach einigen Minuten zu einer gelben Masse. Um das Reaktionsprodukt von dem überschüssigen Aldehyd zu befreien, wird es mit Äther, in dem es schwer löslich ist, gewaschen. Aus wenig Weingeist kristallisiert es in gelben Prismen vom Sm.P. 125—127°.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

Bei dem Dianisal-p-amidoacetophenon [1]) und Di-p-äthoxybenzal-p-amidoacetophenon treten wegen der Parasubstitution liquokristalline Eigenschaften (Monotropie) auf.

$\alpha$—$\omega$. Dianisal-p-amidoacetophenon [1])

$CH_3O \cdot C_6H_4CH = NC_6H_4COCH : CHC_6H_4OCH_3$.

Ich fand den Schmelzpunkt bei 148—150°, während in der Literatur 191° angegeben ist.

Mikr. Unt.: Die Substanz schmilzt direkt isotrop. Bei dem Abkühlen folgt auf den amorphen Zustand eine anisotrope Flüssigkeit, in welche lange Prismen der I. festen Modifikation hineinwachsen. Diese überzieht sich alsbald mit einer II. festen Phase. Durch vorsichtiges Anwärmen geht kr. fest II in kr. fest I über, welches dann isotrop schmilzt.

kr. fest II → a. fl.

↓ ↑ ↗ ↓↑

kr. fest I ← kr. fl.

$\alpha$—$\omega$. Di-p-äthoxybenzal-p-amidoacetophenon.

$C_2H_5OC_6H_4CH : NC_6H_4COCH : CHC_6H_4OC_2H_5$.

1 g p-Amidoacetophenon wird in 12 ccm abs. Alkohol gelöst und darauf 2,2 g p-Äthoxybenzaldehyd und 4 g 10prozentiges alkoholisches Kali hinzugefügt. Nach 24 Stunden haben sich Kristalle ausgeschieden, welche in Alkohol schwer und in Benzol leicht löslich sind. Aus

1) Scholtz u. Huber, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **37**, 392—395.

einer Mischung von abs. Alkohol und Benzol kristallisieren sie in gelben Prismen. I. Sm.P. 134—136° trübe, II. Sm.P. 136—138° klar. Konz. Schwefelsäure wird durch sie intensiv rot gefärbt.

Mikr. Unt.: Monotrop.

kr. fest → a. fl.
↖ ↙↗
kr. fl.

Acetylierungsprodukte des p-Oxybenzal-p-amidoacetophenons.

Die Acetylierungsmethode mittels Essigsäureanhydrids bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat versagte völlig bei p-Oxybenzal-p-amidoacetophenon. Es resultierte ein schwach gelbliches Produkt, das aus Wasser in weißen Prismen vom Sm.P. 165—167° kristallisierte.

Analyse: 0,2641 g Substanz gaben 19,2 ccm N bei 20,3° und 758,7 mm Druck.

Für Acetat $C_{17}H_{15}O_3N$: gef. N = 8,28 %; ber. N = 4,98 %.

Für Acetylamidoketon $C_{10}H_{11}O_2N$: gef. N = 8,28 %; ber. N = 7,91 %.

Der mikroskopische Befund deutete darauf hin, daß kein Acetat des p-Oxybenzal-p-amidoacetophenons vorliegt. Die Analyse, die Kristallform und der Schmelzpunkt bestätigen die Annahme und liefern die Kriterien zur Identifizierung als Acetyl-p-amidoacetophenon, welches nach Klingel[1]) zum Vergleich dargestellt worden ist.

Mikr. Unt.: Die Substanz ist nicht kr. fl. und erstarrt sehr schwer kr. fest.

Bei einem der Acetylierungsversuche ohne Anwendung von geschmolzenem Natriumacetat ergab sich ein Körper, der aus wenig Methylalkohol in schwachgelblichen Kristallen vom Sm.P. 130—132° sich abschied.

Analyse: 0,1758 g Substanz gaben 6,2 ccm N bei 21,4° und 756,2 mm Druck.

Für Acetat $C_{17}H_{15}O_3N$: gef. N = 3,98 %; ber. N = 4,98 %.

Für Triacetylderivat $C_{21}H_{19}O_5N$: gef. N = 3,98 %; ber. N = 3,84 %.

Die mikroskopische Untersuchung und die Analyse sprechen für die event. Bildung von

$$CH_3CO \cdot O \cdot C_6H_4CH : NC_6H_4COCH < \begin{matrix} COCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}$$

Dieses Verhalten des p-Oxybenzal-p-amidoacetophenons findet seine Erklärung in der leichten Spaltbarkeit des Kondensationsproduktes durch verdünnte Säuren, sogar Essigsäure beim Erhitzen

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

1) Klingel, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **18**, 2691.

Benzoyl-p-amidoacetophenon.

$C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4COCH_3$.

Bei der Benzoylierung von p-Oxybenzal-p-amidoacetophenon unter Anwendung von 2 Mol. Benzoylchlorid und 1½ Mol. Kalilauge erhielt sich ein Produkt, welches nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 194—196° schmilzt. Auf Grund des Schmelzpunktes und der Analyse stellte es sich als Benzoyl-p-amidoacetophenon heraus.

Analyse: 0,2402 g Substanz gaben 12,5 ccm N bei 17,3° und 761,9 mm Druck.

Für Benzoat $C_{22}H_{17}O_3N$: gef. N = 6,04 %; ber. N = 4,08 %.

Für Benzoylderivat $C_{15}H_{13}O_2N$: gef. N = 6,04 %; ber. N = 5,86 %.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

Zum Vergleich mit dem obigen Reaktionsprodukte ist das Benzoyl-p-amidoacetophenon auf folgende Weise dargestellt worden.

1 g p-Amidoacetophenon wird in Benzol gelöst und 1,1 g Benzoylchlorid hinzugefügt, worauf eine heftige Reaktion eintrat. Nachdem das Keton noch eine Stunde unter Rückfluß im Wasserbade erwärmt ist, wird nach dem Abdunsten des Benzols der Rückstand mit Sodalösung verrieben. Er ist in Benzol schwer löslich und kristallisiert aus Weingeist in weißen Blättchen, die bei 186° sintern und bei 194—196° schmelzen.

Analyse: 0,2366 g Substanz gaben 12,4 ccm N bei 19,1° und 754,9 mm Druck.

Für $C_{15}H_{13}O_2N$: gef. N = 5,98 %; ber. N = 5,87 %.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

Benzoat von p-Oxybenzal-p-amidoacetophenon.

$C_6H_5CO \cdot OC_6H_4CH : NC_6H_4COCH_3$.

Das Benzoat wird folgendermaßen dargestellt: 1 g p-Oxybenzal-p-amidoacetophenon (1 Mol.) wird in verdünnter Kalilauge (3 Mol.: 1,1 g KOH in 25 ccm Wasser) gelöst und nach Zusatz von 1,2 g Benzoylchlorid (2 Mol.) geschüttelt. Der gelbe abgeschiedene Niederschlag wird abfiltriert und das noch gefärbte Filtrat mit 0,6 g Benzoylchlorid (1 Mol.) bis zur Entfärbung geschüttelt. Er kristallisiert aus Weingeist in glänzenden, schwach gelben Blättchen, die bei 180—187° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die sich bei 193° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: I. 0,2303 g Substanz gaben 0,6752 g $CO_2$ und 0,1160 g $H_2O$. II. 0,2842 g Substanz gaben 10,1 ccm N bei 19,0° und 754,0 mm Druck.

Für $C_{22}H_{17}O_3N$: gef. C = 76,72 %, H = 5,40 %, N = 4,05 %;
ber. C = 76,91 %, H = 5,01 %, N = 4,09 %.

Mikr. Unt. ohne Deckgläschen: Die Substanz schmilzt zu Sphärokristallen kr. fl. II, die in eine anisotrope Flüssigkeit übergehen. Darauf erscheint unter vorübergehender Ring- und Achsenkreuzbildung der isotrope Zustand. Beim Abkühlen folgen auf a. fl. die anisotrope Flüssigkeit kr. fl. I unter Ring- und Achsenkreuzbildung und die Sphärokrisralle kr. fl. II. Nach deutlicher Kontraktion unter Beibehaltung der Sphärokristalle ist die Masse zähe, auf Druck deformierbar geworden. Kristallinisches Harz kr. fl. III. Darüber wächst die feste Phase.

Mit Deckgläschen und in dünner Schicht sind dieselben Erscheinungen sichtbar, nur an Stelle der Kristalltropfen treten hier die fächerförmigen Stäbchen auf, die denen des Anisal-p-amidozimtsäureäthylesters gleichen.

Beim Hin- nnd Herbewegen des Deckgläschens folgt auf die flüssigen Kristalle sofort die feste Phase.

## B. Derivate der p-Amidozimtsäureester.

### Benzal-p-amidozimtsäuremethylester.

$C_6H_5CH : NC_6H_4CH : CH \cdot COOCH_3$.

3 g p-Aminozimtsäuremethylester werden in wenig Methylalkohol gelöst und mit 1,7 g Benzaldehyd versetzt. Die Lösung erstarrt sofort zu einer gelben Masse, die aus Methylalkohol in gelben Prismen vom Sm.P. 126—128° kristallisiert.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl. Die Substanz schmilzt amorph. Beim Abkühlen folgt die I. feste Phase in Tafeln und kurz darauf die II. feste Form in kompakten Nadeln.

kr. fest II ⇄ a. fl.
↖ ↙
kr. fest I

### Benzal-p-amidozimtsäureäthylester.

$C_6H_5CH : NC_6H_4CH : CH \cdot COOC_2H_5$.

1 g p-Amidozimtsäureäthylester wird in sehr wenig abs. Alkohol gelöst und 0,6 g Benzaldehyd hinzugefügt. Nach 4—5stündigem Stehen erstarrt die Lösung zu einer gelben Masse, welche aus sehr wenig Weingeist in schwach gelben kleinkristallinischen Nadeln vom Sm.P. 62—64° sich abscheidet.

Analyse: 0,2253 g Substanz gaben 10,65 ccm N bei 23,4° und 758,9 mm Druck.

Für $C_{18}H_{17}O_2N$: gef. N = 5,31 %; ber. N = 5,03 %.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

o-Toluyliden-p-amidozimtsäureäthylester.

$CH_3C_6H_4CH:NC_6H_4CH:CH\cdot COOC_2H_5$.

0,5 g p-Aminozimtsäureäthylester und 0,3 g o-Toluylaldehyd in abs. alkoholischer Lösung läßt man 1 — 2 Stunden stehen. Inzwischen kristallisiert das Reaktionsprodukt aus. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Aus wenig Weingeist fällt es in hellgelben Prismen aus, die bei 56° sintern und bei 64 — 64° klar schmelzen.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

m-Toluyliden-p-amidozimtsäureäthylester.

$CH_3C_6H_4CH:NC_6H_4CH:CH\cdot COOC_2H_5$.

Aus der abs. alkoholischen Lösung von 0,5 g p-Aminozimtsäureäthylester und 0,3 g m-Toluylaldehyd scheidet sich nach einigen Stunden das Reaktionsprodukt ab. Es ist in Alkohol, Ligroin und Benzol leicht löslich. Aus wenig verdünntem Weingeist (2 Alk.: 1 aq.) fällt es anfangs ölig aus, erstarrt aber beim Schütteln zu hellgelben Blättchen, die sich langsam in Prismen vom Sm.P. 70 — 73° umwandeln.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl. Die geschmolzene Substanz wird sehr schwer kr. fest.

p-Toluyliden-p-amidozimtsäuremethylester.

$CH_3C_6H_4CH:NC_6H_4CH:CHCOOCH_3$.

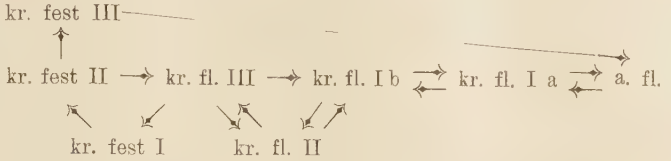
Die methylalkoholische Lösung von 1 g p-Aminozimtsäuremethylester erstarrt nach Zusatz von 0,7 g p-Toluylaldehyd zu einer gelben Masse, die in Methylalkohol mäßig, in Benzol sehr leicht löslich ist. Sie kristallisiert aus Methylalkohol in Blättchen. Bei dem nochmaligen Auflösen in heißem Methylalkohol (zwecks Umkristallisierens) trat von selbst eine heftige Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, infolgedessen sich die leichter löslichen Blättchen in schwerer lösliche gelbe verfilzte Nadeln vom Sm.P. 146 — 48° umgewandelt hatten. Dieser Schmelzpunkt entspricht jedoch nur einer, wahrscheinlich der dritten der verschiedenen kristallinisch festen Modifikationen, welche unter dem Mikroskop sichtbar werden.

Analyse: 0,1700 g Substanz gaben 7,65 ccm N bei 17,7° und 762,0 mm Druck.

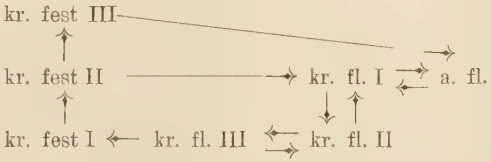
Für $C_{18}H_{17}O_2N$: gef. N = 5,20%; ber. N = 5,03%.

Mikr. Unt. ohne Deckgläschen: Die Nadeln kr. fest III schmelzen bei höherer Temperatur sofort amorph. Beim Abkühlen folgt auf den isotropen Zustand eine hellere anisotrope Flüssigkeit kr. fl. I a mit Ringen und Achsenkreuz, dann eine dunklere anisotrope Phase kr. fl. I b mit schwachem Achsenkreuz, darauf Sphärokristalle kr. fl. II von mittlerem Existenzgebiet, die mit deutlichem Reflex unter

teilweiser Beibehaltung der Kristalltropfenform in das kristallinische Harz kr. fl. III übergehen. Die feste Phase erscheint in helleren Tafeln kr. fest I und schnell darauf eine dunklere strahlige kompakte Masse kr. fest II. Beim nochmaligen Aufschmelzen wandelt sich kr. fest II in das Harz kr. fl. III um, und darauf folgen unter Umgehung der Sphärokristalle die dunkel- und hellanisotropen Flüssigkeiten.




Bei der Untersuchung mit Deckgläschen ergeben sich folgende Abweichungen. An Stelle der Sphärokristalle treten Stäbchen auf und für die helle und dunkle anisotrope Phase ist nur eine helle kristallinische Flüssigkeit zu beobachten. In dünner Schicht wird diese Modifikation pseudoisotrop und auf Druck leuchtend. Beim Aufschmelzen von kr. fest II entstand kr. fl. I unter Umgehung des kristallinischen Harzes. Sehr oft fand beim Erwärmen eine Umlagerung von kr. fest II in Prismen kr. fest III statt, die direkt unter Aufhebung der Phasenfolge bei höhrer Temperatur amorph schmelzen.




Durch Hin- und Herbewegen des Deckgläschens wird die trübe Stäbchenphase klar. Auf die pseudoisotrope Modifikation folgt eine kleinkristallinische feste Phase, die beim Erhitzen wieder pseudoisotrop wird. Des öfteren bilden sich die Prismen kr. fest III, welche die weitere Prüfung unmöglich machen.

## p-Toluyliden-p-aminozimtsäureäthylester.

$$CH_3 C_6 H_4 CH : NC_6 H_4 CH : CH \cdot COOC_2 H_5.$$

Die abs. alkoholische Lösung von 1 g p-Aminozimtsäureäthylester und 0,7 g p-Toluylaldehyd wird nach kurzer Zeit fest. Die weißgelbe, asbestartige Modifikation wandelt sich nach 1 – 2 Tagen in harte dunkelgelbe Prismen um, die bei 105° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die sich bei 118° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: 0,2604 g Substanz gaben 11,25 ccm N bei 23,0° und 738,5 mm Druck.

Für $C_{19} H_{19} O_2 N$: gef. $N = 4{,}86\,\%$; ber. $N = 4{,}79\,\%$.

Mikr. Unt.: Die Substanz erweicht mit deutlichem Reflex und unter Beibehaltung der Struktur der festen Phase zu einem zähen, deformierbaren Harze kr. fl. II von großem Existenzgebiet, auf welches die Stäbchen kr. fl. I von kurzer Lebensdauer folgen, die dann amorph schmelzen. Beim Abkühlen erscheinen nach amorph flüssig die flüssigen Kristalle kr. fl. I, die plötzlich mit merklicher Kontraktion in

das kristallinische Harz übergehen, welches bis zur kommenden festen Phase an Zähigkeit zunimmt.

Ohne Deckgläschen treten für die Stäbchen Sphärokristalle auf.

kr. fest ⇄ kr. fl. II ⇄ kr. fl. I ⇄ a. fl.

Durch Verschiebung des Deckgläschens in der Stäbchenphase erhält man eine pseudoisotrope Form, über welche beim Abkühlen die feste Phase wächst, die durch vorsichtiges Schmelzen sich wieder in das pseudoisotrope Harz zurückverwandelt. Diese Überführung der Phasen ineinander läßt sich beliebig oft wiederholen. Mit Steigerung der Temperatur verschwindet die pseudoisotrope Struktur und die Stäbchen erscheinen wieder.

### Cinnamyliden-p-aminozimtsäuremethylester.

$C_6H_5CH:CH\cdot CH:NC_6H_4CH:CH\cdot COOCH_3$.

Die methylalkoholische Lösung von 1 g p-Aminozimtsäuremethylester und von 0,7 g Zimtaldehyd scheidet nach einigen Augenblicken einen gelben Niederschlag ab, der aus Benzol in gelben Prismen vom Sm.P. 157—160° kristallisiert.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### Cinnamyliden-p-aminozimtsäureäthylester.

$C_6H_5CH:CH\cdot CH:NC_6H_4CH:CH\cdot COOC_2H_5$.

Die abs. alkoholische Lösung von 1 g p-Aminozimtsäureäthylester und 0,7 g Zimtaldehyd erstarrt nach ca. $^1/_2$ stündigem Stehen. Das Reaktionsprodukt ist in Alkohol leicht löslich. Aus Ligroin kristallisiert es in gelben kompakten Prismen vom Sm.P. 99—100°.

Analyse: 0,2219 g Substanz gaben 9,3 ccm N bei 23,3° und 761,1 mm Druck.

Für $C_{20}H_{19}O_2N$: gef. N = 4,73%; ber. N = 4,60%.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### Furfuryliden-p-amidozimtsäuremethylester.

$C_4H_3O\cdot CH:NC_6H_4CH:CH\cdot COOCH_3$.

Die methylalkoholische Lösung von 1 g p-Aminozimtsäuremethylester und 0,6 g Furfurol erstarrt nach einigen Minuten unter Erwärmung zu einer gelben Masse, die in Methylalkohol leicht und in Ligroin schwer löslich ist. Die gelben Prismen bräunen sich beim Liegen im Lichte. Sm.P. 107—108°.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl. Aus der isotropen Schmelze erscheint die I. feste Phase in breiten Tafeln, über welche büschelförmige Prismen kr. fest II wachsen.

kr. fest II → a. fl.

↖ ↙↗

kr. fest I

Anisal-p-amidozimtsäuremethylester.

$CH_3OC_6H_4CH:NC_6H_4CH:CHCOOCH_3$.

3 g p-Amidozimtsäuremethylester werden in Methylalkohol gelöst und 2,2 g Anisaldehyd zugegeben. Nach dem Umschütteln erstarrt die Lösung unter schwacher Erwärmung zu einer gelben Masse, die in Methylalkohol schwer, in Benzol leicht löslich ist. Aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol (1 : 3) kristallisiert sie in gelben Blättchen. I. Sm.P. 155—157° trübe, II. Sm.P. 176° klar.

Analyse: 0,2693 g Substanz gaben 11,4 ccm N bei 19,4° und 762,4 mm Druck.

Für $C_{18}H_{17}O_3N$: gef. N = 4,87 %; ber. N = 4,76 %.

Mikr. Unt.: Die Substanz erweicht zu einer dunklen deformierbaren Masse kr. fl. III unter Beibehaltung der Struktur, auf welche zunächst eine hellanisotrope Flüssigkeit kr. fl. II und darauf bei sehr vorsichtigem Erhitzen eine hellere pseudoisotrope Phase kr. fl. I mit Interferenzfarben und Achsenkreuz folgt. Diese schmilzt amorph. Bei vorsichtigem langsamen Abkühlen erscheinen in umgekehrter Ordnung kr. fl. I und kr. fl. II und darauf Stäbchen kr. fl. III von kurzer Lebensdauer, die durch Druck in helle feste Tafeln übergehen. Ohne Deckgläschen gerät kr. fl. II in Fortfall. Die hellere pseudoisotrope Phase wird dunkler und die Stäbchen werden durch Sphärokristalle ersetzt. In dünner Schicht sind eine anisotrope und eine pseudoisotrope Form beobachtet worden.

Bei Verschiebung des Deckgläschens machte das Erscheinen der festen Phase die Prüfung auf das kristallinische Harz unmöglich.

Anisal-p-amidozimtsäureäthylester.

$CH_3O \cdot C_6H_4CH:NC_6H_4CH:CH \cdot COOC_2H_5$.

2 g p-Aminozimtsäureäthylester und 1,7 g Anisaldehyd werden eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Das feste Reaktionsprodukt kristallisiert aus Weingeist in schwach gelben Blättern. Diese beginnen bei 106° zu sintern und bei 109° zu erweichen, schmelzen bei 117 bis 118° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 136—138° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: I. 0,2336 g Substanz gaben 0,6299 g $CO_2$ und 0,1367 g $H_2O$. II. 0,2194 g Substanz gaben 9,05 ccm N bei 22,95° und 753,1 mm Druck.

Für $C_{19}H_{19}O_3N$: gef. C = 73,55 %, H = 6,55 %, N = 4,60 %;
ber. C = 73,72 %, H = 6,20 %, N = 4,54 %.

Mikr. Unt.: Die Substanz erweicht zu einer zähen Masse unter Beibehaltung der Struktur kr. fl. III. Darauf erscheinen schöne Stäbchen kr. fl. II, flüssige Kristalle mit gerundeten Kanten und Ecken, welche in eine pseudoisotrope Phase kr. fl. I mit leuchtenden Rändern übergehen, um schließlich isotrop zu schmelzen. Beim Abkühlen folgen auf a. fl. die polymorphen Modifikationen kr. fl. I und kr. fl. II. Äußerlich war ein Übergang in das kristallinische Harz kr. fl. III nicht zu erkennen.

Mit der Nadel ist jedoch konstatiert worden, daß die Stäbchen auf Druck immer zähflüssiger werden und endlich deformiert bleiben. Kurz darauf erscheint die feste Phase.

kr. fest ⇄ kr. fl. III ⇄ kr. fl. II ⇄ kr. fl. I ⇄ a. fl.

Der Übergang in das kristallinische Harz ist ohne Deckgläschen sichtbar. Er ist an einer geringen Zusammenziehung kenntlich, wodurch ein Teil der Sphärokristalle verschwindet.

Durch Hin- und Herbewegen des Deckgläschens in der Stäbchenphase klärt sich die trübe Flüssigkeit unter Entstehung der pseudoisotropen Modifikation. Beim Abkühlen erscheinen helle Tafeln, die bei vorsichtigem Erwärmen wieder in das pseudoisotrope Harz zurückkehren. Auf die hellen Tafeln folgt eine braungelbe strahlige Masse, welche bei Wärmezufuhr Stäbchen liefert.

## p-Äthoxybenzal-p-amidozimtsäuremethylester.

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4CH : NC_6H_4CH : CH \cdot COOCH_3.$$

Das Kondensationsprodukt wird durch einstündiges Erhitzen im Wasserbade von 1 g p-Aminozimtsäuremethylester mit 0,8 g p-Äthoxybenzaldehyd dargestellt. Aus Benzol kristallisiert es in undurchsichtigen gelben Blättchen, die sich binnen einigen Stunden in gelbe durchsichtige Prismen umwandeln. Diese sintern bei 133°, schmelzen bei 155—160° zur trüben Flüssigkeit, die sich bei 186—187° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: 0,2516 g Substanz gaben 10,35 ccm N bei 23,5° und 759,2 mm Druck.

Für $C_{19}H_{19}O_3N$: gef. N = 4,62 %; ber. N = 4,54 %.

Mikr. Unt.: Die Substanz erweicht unter Aufhellung und Beibehaltung der Struktur zu einer zähen Masse, kr. fl. IV. Das Harz wird leicht beweglich und bildet Stäbchen kr. fl. III, die das ganze Gesichtsfeld anfüllen Diese schmelzen zu einer hellanisotropen Flüssigkeit kr. fl. II, welche in eine pseudoisotrope Modifikation kr. fl. I mit Interferenzfarben von sehr kleinem Existenzgebiet übergeht. Darauf folgt der isotrope Zustand. Beim Abkühlen erscheinen kr. fl. I—III in umgekehrter Reihenfolge. Ein Übergang in das Harz war äußerlich nicht zu bemerken. Die Zähigkeit der Stäbchen nimmt bis zum Auftreten der festen Phase zu. Ohne Deckgläschen erkennt man denselben an der Kontraktion der Masse und an den Veränderungen der Sphärokristalle. Die I. feste Modifikation besteht aus Tafeln und die II. Form aus einer dunklen kompakten Masse.

kr. fest II → kr. fl. IV ⇄ kr. fl. III ⇄ kr. fl. II ⇄ kr. fl. I ⇄ a. fl.

↖ ↙ ↗

kr. fest I

In dünner Schicht wird kr. fl. I und kr. fl. II durch eine leuchtende dunkle pseudoisotrope Flüssigkeit ersetzt.

Durch Hin- und Herbewegen des Deckgläschens in der Stäbchenphase wird sie klar und dunkelpseudoisotrop mit leuchtenden Streifen in der Bewegungsrichtung.

Das Harz erstarrt in Tafeln, aus welchen man durch vorsichtiges Erhitzen die pseudoisotrope Modifikation und daraus die Stäbchen erhält. Mit dem Übergang in die II. feste Form ist die Struktur des pseudoisotropen Harzes aufgehoben.

### p-Äthoxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester.

$$C_2H_5O \cdot C_6H_4CH : NC_6H_4CH : CHCOOC_2H_5.$$

Die Darstellung geschieht in derselben Weise wie die des Methylesters.

1 g p-Aminozimtsäureäthylester wird mit 0,8 g p-Äthoxybenzaldehyd eine Stunde lang im Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird das gelbe Reaktionsprodukt aus Weingeist umkristallisiert. Die gelben Blättchen wandeln sich innerhalb einiger Tage in durchsichtige Nadeln um. Diese sintern bei 109—112°, schmelzen bei 140—145° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 150—153° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: 0,2627 g Substanz gaben 10,4 ccm N bei 22,1° und 759,1 mm. Druck.

Für $C_{20}H_{21}O_3N$: gef. N = 4,51 %; ber. N = 4,34 %.

Mikr. Unt. ohne Deckgläschen: Die Substanz erweicht unter Aufhellung und Beibehaltung der Struktur zum kristallinischen Harz kr. fl. III. Bei vorsichtigem Erwärmen entstehen hieraus Sphärokristalle kr. fl. II, die in eine hellanisotrope Flüssigkeit kr. fl. I und dann unter Ring- und Achsenkreuzbildung in die isotrope Schmelze übergehen. Beim Abkühlen folgt auf a. fl. zunächst kr. fl. I und kr. fl. II. Die Sphärokristalle wandeln sich nach kurzer Zeit unter deutlicher Zusammenziehung in das kristallinische Harz kr. fl. III um. Der Abstand zwischen den Kristalltropfen hat sich infolge des teilweisen Verschwindens merklich vergrößert. Alsbald erscheint die feste Phase.

Mit Deckgläschen und in dünner Schicht treten dieselben Phänomene mit Ausnahme der Sphärokristalle auf, welche durch Stäbchen ersetzt sind.

Bewegt man das Deckgläschen in der Stäbchenphase, so wird die trübe Schicht klar und dunkelpseudoisotrop. Über das Harz, das leuchtende Streifen in der Verschiebungsrichtung besitzt, wächst eine helle kleinkristallinische Phase. Bei vorsichtigem Aufschmelzen entsteht wieder das dunkelpseudoisotrope Harz. Erwärmt man weiter, so bilden sich die Stäbchen, die dann in das hellanisotrope und nicht in das pseudoisotrope Harz beim Abkühlen übergehen.

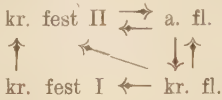
### Piperonal-p-amidozimtsäuremethylester.

$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3CH : NC_6H_4CH : CH \cdot COOCH_3.$$

Die methylalkoholische Lösung von 1 g p-Aminozimtsäuremethylester und 0,7 g Piperonal erstarrt nach kurzer Zeit zu gelber Masse, welche in Methylalkohol schwer und in Benzol leicht löslich ist. Aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol (1 : 1,5) kristallisiert sie in langen hellgelben Nadeln vom Sm.P. 159—160°.

Mikr. Unt.: Die Substanz schmilzt direkt amorph. Beim Abkühlen folgen auf die isotrope Flüssigkeit die Stäbchen kr. fl. von kleinem Existenzgebiet. Ein Übergang in das Harz ist nicht beobachtet. Dann erscheint die erste feste Phase kr. fest I in hellen Tafeln, welche schnell von einer dunklen kompakten II. Modifikation kr. fest II abgelöst wird.

Ohne Deckgläschen werden die Stäbchen durch die Sphärokristalle ersetzt. In dünner Schicht erstarrt die amorphe Schmelze öfters zu kr. fest II. Durch Bewegen des Deckgläschens in der Stäbchenphase tritt sogleich kr. fest II auf.




## Piperonal-p-amidozimtsäureäthylester.

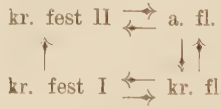
$$CH_2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3\,CH:NC_6H_4\,CH:CH\cdot COOC_2H_5.$$

Die abs. alkoholische Lösung von 1 g p-Aminozimtsäureäthylester und 0,7 g Piperonal erstarrt sofort nach dem Zusammengießen unter schwacher Erwärmung. Das Reaktionsprodukt ist in Alkohol leicht und in Ligroin schwer löslich. Aus einer Mischung von Ligroin und Alkohol (9 : 1) kristallisiert es in langen hellgelben Prismen vom Sm. P. 114—116°.

Analyse: 0,2038 g Substanz gaben 8,1 ccm N bei 24,0° und 761,8 mm Druck.

Für $C_{19}H_{17}O_4N$: gef. N = 4,47 %; ber. N = 4,34 %.

Mikr. Unt.: Monotrop. Die Vorgänge beim Schmelzen und Abkühlen sowohl mit als auch ohne Deckgläschen und in dünner Schicht gleichen denen des Methylesters mit der Abweichung, daß dieses Kondensationsprodukt sich nicht von kr. fl. unter Umgehung von kr. fest I in kr. fest II umwandelt. Bei dem Äthylester ist im Gegensatz zum Methylderivat kr. fest I und kr. fl. enantiotrop verbunden.




## p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester.

$$HOC_6H_4\,CH:NC_6H_4\,CH:CH\cdot COOC_2H_5.$$

Aus einer abs. alkoholischen Lösung von 3 g p-Aminozimtsäureäthylester und 1,8 g p-Oxybenzaldehyd fällt nach 36 Stunden ein brauner körniger Niederschlag aus, der in Alkohol leicht löslich ist. Aus einem Gemisch von Ligroin und Alkohol (1 : 1) scheidet er sich in gelbbraunen kleinen Kristallen vom Sm. P. 178—182° ab.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

Acetyl-p-amidozimtsäureäthylester.

$CH_3CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot COOC_2H_5$.

Die Acetylierung des p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylesters in der üblichen Weise mittels Essigsäureanhydrids mit oder ohne Natriumacetat mißlang. Es resultierte ein zähes Öl, das aus einem Gemisch von Ligroin und Alkohol (2 : 1) in weißen Prismen vom Sm.P. 134—135° kristallisiert.

Die nichtliquokristalline Eigenschaft und die Analyse haben bewiesen, daß der Körper nicht das gesuchte Acetat sein kann.

Analyse: I. 0,2682 g Substanz gaben 0,6426 g $CO_2$ und 0,1465 g $H_2O$.
II. 0,2128 g Substanz gaben 0,5104 g $CO_2$ und 0,1175 g $H_2O$.
III. 0,1878 g Substanz gaben 5,8 ccm N bei 16,6° und 764,9 mm Druck.

Für $C_{20}H_{19}O_4N$:

I. gef. C = 65,36 %, H = 6,12 %; II. gef. C = 65,43 %, H = 6,18 %;
ber. C = 71,17 %, H = 5,69 %; ber. C = 71,17 %, H = 5,69 %;
III. gef. N = 3,61 %; ber. N = 4,16 %.

Zur Identifizierung des Reaktionsproduktes ist der Acetyl-p-aminozimtsäureäthylester dargestellt worden.

1 g p-Aminozimtsäureäthylester wird mit 2 g Essigsäureanhydrid versetzt. Unter Wärmeentwicklung erstarrt das Reaktionsgemisch, welches noch 1 Stunde im Wasserbad erhitzt und dann mit Soda verrieben wird.

Der Acetyl-p-amidozimtsäureäthylester ist in allen Lösungsmitteln leicht löslich und wird aus sehr wenig Benzol umkristallisiert. Er sintert bei 110° und schmilzt bei 117—124°.

Analyse: 0,1740 g Substanz gaben 9,4 ccm N bei 22,1° und 756,7 mm Druck.

Für $C_{13}H_{15}O_3N$: gef. N = 6,09 %; ber. N = 6,02 %.

Aus dem Vergleiche der Analysen und der Schmelzpunkte ergibt sich, daß das Acetylierungsprodukt des p-Oxybenzal-p-amidozimtesters mit dem Acetyl-p-amidozimtester nicht identisch ist.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

Benzoat von p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester.

$C_6H_5CO \cdot OC_6H_4CH : NC_6H_4CH : CHCOOC_2H_5$.

Der abgeschiedene weiße Körper kristallisiert aus Weingeist in schwach gelblichen Blättchen. Diese sintern bei 125° stark, schmelzen bei 180—187° zu einer trüben Flüssigkeit, die sich bei 216—217° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: 0,2320 g Substanz gaben 7,57 ccm N bei 22,4° und 752,8 mm Druck.

Für $C_{25}H_{21}O_4N$: gef. N = 3,65 %; ber. N = 3,52 %.

Mikr. Unt.: Das Benzoat verdampft stark im geschmolzenen Zustande. Die Substanz erweicht unter Beibehaltung der Struktur zu dem kristallinischen Harze, kr. fl. III. Bei vorsichtiger Temperatursteigerung zeigen sich vorübergehend die Stäbchen kr. fl. II, welche zu einer hellanisotropen Flüssigkeit kr. fl. I und bei weiterer Wärmezufuhr amorph schmelzen. Beim Abkühlen folgen auf die isotrope Phase kr. fl. I und kr. fl. II. Das Zäherwerden der flüssigen Kristalle deutet auf den Übergang in das kristallinische Harz kr. fl. III hin, über welches die feste Modifikation in Gestalt einer dunklen kompakten Masse wächst.

kr. fest $\rightleftarrows$ kr. fl. III $\rightleftarrows$ kr. fl. II $\rightleftarrows$ kr. fl. I $\rightleftarrows$ a. fl.

Ohne Deckgläschen beobachtet man an Stelle der Stäbchen Sphärokristalle.

Durch Bewegen des Deckgläschens in der Stäbchenphase wird die trübe Schicht klar und dunkelpseudoisotrop. Das erstarrte Harz kehrt bei Wärmezufuhr in die pseudoisotrope Form zurück, welche dann unter Aufhebung der Struktur in die flüssigen Kristalle übergeht.

### Benzoyl-p-amidozimtsäureäthylester.

$C_6H_5CO \cdot NH \cdot C_6H_4CH : CHCOOC_2H_5$.

Als die Benzoylierung des p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylesters auch Schwierigkeiten bereitete, stellte ich den Benzoyl-p-amidozimtsäureäthylester dar, um ihn zum Vergleich mit dem Benzoat heranzuziehen. Der Benzoyl-p-amidozimtsäureäthylester wird in analoger Weise wie die Acetylverbindung gewonnen.

Die Lösung von 1 g p-Aminozimtsäureester in Benzol wird mit 0,8 g Benzoylchlorid versetzt, und das gelbe Reaktionsprodukt noch 2 Stunden unter Rückfluß im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Sodalösung verrieben.

Der Ester scheidet sich aus Benzol in schwach gelbgefärbten Blättchen vom Sm. P. 156—160° ab.

Analyse: 0,2332 g Substanz gaben 9,95 ccm N bei 21,5° und 756,7 mm Druck.

Für $C_{18}H_{17}O_3N$: gef. N = 4,82 %; ber. N = 4,76 %.

Mikr. Unt.: Nicht kr. fl.

### Äthylkarbonat von p-Oxybenzal-p-amidozimtsäureäthylester.

$C_2H_5O \cdot CO \cdot OC_6H_4CH : NC_6H_4CH : CH \cdot COOC_2H_5$.

Der gelbe Niederschlag ist in Alkohol, Äther, Benzol sehr leicht, in Ligroin fast unlöslich. Aus einem Gemisch von Ligroin und Alkohol (2 : 1) kristallisiert es in derben gelben Prismen. Diese beginnen bei

80° zu sintern, erweichen bei 85—90° zu einer formlosen Masse, die bei 128—130° zu einer trüben Flüssigkeit zusammenläuft, welche sich bei 150—151° unter Schichtenbildung klärt.

Analyse: 0,2494 g Substanz gaben 8,5 ccm N bei 19,7° und 758,7 mm Druck.

Für $C_{21}H_{21}O_5N$: gef. N = 3,90 %; ber. N = 3,82 %.

Mikr. Unt.: Die Substanz erweicht unter Aufhellung und Beibehaltung der Struktur zu einem kristallinischen Harze kr. fl. IV. Die Masse gerät in Bewegung und bildet anfangs einzelne Stäbchen kr. fl. III, mit welchen sich nach und nach das ganze Gesichtsfeld anfüllt. Diese schmelzen zu einer schlierenförmigen hellanisotropen Flüssigkeit kr. fl. II, welche unter Saumbildung einer pseudoisotropen Modifikation kr. fl. I mit Interferenzringen von kurzer Lebensdauer und dann der isotropen Phase Platz macht. Beim Abkühlen erscheinen kr. fl. I—III in umgekehrter Reihenfolge wie oben. Das kristallinische Harz kr. fl. IV kündigt sich durch eine geringe Kontraktion und Zunahme der Zähigkeit der flüssigen Kristalle an. Darüber wächst die feste Form.

kr. fest $\rightleftarrows$ kr. fl. IV $\rightleftarrows$ kr. fl. III $\rightleftarrows$ kr. fl. II $\rightleftarrows$ kr. fl. I $\rightleftarrows$ a. fl.

Ohne Deckgläschen zeigen sich folgende Abweichungen: Anstatt der Stäbchen treten Sphärokristalle auf, kr. fl. I weist außer Ringen auch das Achsenkreuz auf. Beim Abkühlen fällt kr. fl. II fort. — In dünner Schicht beobachtet man für kr. fl. I und kr. fl. II eine stark leuchtende pseudoisotrope Modifikation.

Die trübe Stäbchenphase wird durch Bewegung des Deckgläschens klar und pseudoisotrop. Über das kristallinische Harz wächst die feste Form in Tafeln, die bei vorsichtigem Erhitzen sich in die pseudoisotrope Modifikation zurückverwandelt. Mit dem Erscheinen der flüssigen Kristalle ist die Struktur dieser Phase aufgehoben.

# Lebenslauf.

Am 4. Januar 1879 bin ich, Franz Waldemar Richard Wilke als Sohn des verstorbenen Rentiers Franz Wilke und seiner Ehefrau Luise, geb. Goetze, zu Halle a. S. geboren. Nach vorbereitendem Unterricht auf den Franckeschen Stiftungen besuchte ich die Städt. Oberrealschule zu Halle a. S., welche ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Hierauf widmete ich mich an der Universität meiner Vaterstadt dem Studium der Naturwissenschaften. Oktober 1901 unterbrach ich es, um bei der reitenden Abteilung des Torg. Feld.-Art.-Reg. Nr. 74 meiner Dienstpflicht zu genügen. Im Dezember 1904 bestand ich das Verbandsexamen und am 3. März 1909 das Examen rigorosum.

Vom April 1906 bis April 1908 war ich Vorlesungsassistent und von dieser Zeit ab Privatassistent bei Herrn Geheimrat Prof. Dr. Volhard und Herrn Prof. Dr. Vorländer im chemischen Institut der Universität Halle.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen und nahm an den Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten teil: Abert, Conrad, Doebner(†), Dorn, Erdmann, v. Fritsch(†), Hildebrandt, Kirchhoff(†), Koethner, Luedecke, Riehl, Robert, Schwarz, Schmidt, Sobernheim, Vaihinger, Volhard, Vorländer, Wüst.

Ihnen allen meinen herzlichsten Dank.